U. Lausa
1897

Ueber die

Einwirkung halogensubstituierter aliphatischer Kohlenwasserstoffe auf Phenylhydrazin.

KARL EIERMANN.

von Borrmann
1898

Ueber die Einwirkung halogensubstituierter aliphatischer Kohlenwasserstoffe auf Phenylhydrazin.

La Faculté des sciences de l'Université de Lausanne a admis la dissertation de M. *Karl Eiermann,* de Fuerth, et en autorise l'impression.

Lausanne, le 1 mars 1897.

Le doyen de la Faculté,

DR. H. AMSTEIN.

Meinen

teuren Eltern

in kindlicher Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153716_0161

MEINEM

LIEBEN GROSSVATER

als Zeichen tiefster Verehrung

zugeeignet.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Professor Dr. Heinrich Brunner in dem unter seiner Leitung stehenden chemischen Laboratorium der Universität Lausanne im S. S. 1895 begonnen und im S. S. 1896 vollendet.

Gleich an erster Stelle sei meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Heinrich Brunner

mein aufrichtigster und wärmster Dank ausgesprochen für das grosse Wohlwollen und das hohe Interesse, das er mir bei diesen Untersuchungen hat zu Teil werden lassen.

Als im Jahre 1874 Emil Fischer[1]) die Darstellung des Phenylhydrazins durch Anwendung von salpetrigsauren Salzen empfahl „um, wie er bemerkte, das lästige Arbeiten mit gasförmiger salpetriger Säure zu umgehen, die bis dahin nötig gewesene Isolierung der Diazokörper und sulfonsauren Salze überflüssig zu machen und so die Gewinnung der primären aromatischen Hydrazine in beliebiger Menge und wenig kostspieliger Weise zu ermöglichen," da eröffnete er der Chemie ein neues, ungeheures Arbeitsfeld, das fortan auch in der ergiebigsten Weise, und mit den schönsten Erfolgen cultiviert wurde.

Indem sich Emil Fischer in der erwähnten Veröffentlichung des Näheren über die Eigenschaften des Phenylhydrazins ausspricht, constatiert er unter Anderem, dass dasselbe mit Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform in jedem Verhältnisse mischbar sei.

Im Jahre 1894 aber, als sie die Einwirkung von Phenylhydrazin und Chloroform auf Theobromin studierten, fanden Prof. Dr. H. Brunner und H. Leins[2]) Folgendes über die Reaktion von Chloroform auf Phenylhydrazin:

[1]) Liebigs Annalen der Chemie 190.67.
Berichte der D. chem. Gesellschaft Berlin 8.589,1005.

[2]) Brunner und Leins Bull. Soc. vaud. Sc. nat. 1893: „Zur quantitativen Bestimmung von Theobromin und Caffein, über einige Derivate und Reaktionen dieser Körper, sowie über die Einwirkung von Chloroform auf Phenylhydrazin."

„Zum Studium des Theobromins wurden 1,0 g Theobromin mit 1,5 g Phenylhydrazin und 50 g Chloroform im geschlossenen Rohre während vier Stunden auf 100° erhitzt; beim Oeffnen des Rohres war in demselben kein Druck vorhanden und hatte anscheinend überhaupt keine Einwirkung stattgefunden. Das Theobromin lag pulverförmig im Rohre und die Phenylhydrazin-Chloroformmischung war nur wenig dunkler gefärbt, als vor dem Versuch.

Der Inhalt der Röhre wurde nun abfiltriert, der Rückstand mit Aether und Wasser nachgewaschen, wobei ein vollständig weisses Pulver hinterblieb, das sich, allen seinen Eigenschaften nach, als unverändertes Theobromin erwies. Aus dem Filtrat schieden sich, nachdem ein ziemlicher Teil des Chloroforms verdunstet war, weisse glänzende Schuppen aus, die abfiltriert, mit etwas Aether nachgewaschen, eine vollständig weisse, perlmutterglänzende Masse darstellten. Auf Zusatz des doppelten Volumens Aether zu dem Chloroformrückstand schied sich noch eine ziemliche Menge eines Produktes aus, das die gleichen Eigenschaften, wie das durch freiwillige Verdunstung erhaltene, zeigte.

Bei der Untersuchung erwies sich der Körper als salzsaures Phenylhydrazin, wie aus Nachstehendem hervorgeht.

Er reduzierte Silbernitrat sofort schon bei gewöhnlicher Temperatur, löste sich leicht in warmem Wasser, schwerer in kaltem, war fast unlöslich in Chloroform und unlöslich in Aether. Beim

Erwärmen mit Glukose und essigsaurem Natron in wässriger Lösung, bildeten sich nach dem Erkalten die charakteristischen nadelförmigen Krystalle des Phenylglukosazons.

Bei 208° fing er unter starker Bräunung an, zu erweichen, und schmolz bei höherer Temperatur unter Zersetzung.

Die Elementaranalyse stimmte für die Formel $C_6H_5NHNH_2HCl$.

Es schien nun, als ob bei der Bildung des salzsauren Phenylhydrazins das Theobromin überhaupt nicht beteiligt gewesen, dass also dessen Bildung nur auf Kosten des Phenylhydrazins und Chloroforms stattgefunden habe, und wurde deshalb eine nähere Untersuchung dieser Reaktion vorgenommen.

2,5 g Phenylhydrazin und 50 g Chloroform wurden während 8 Stunden im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich diesmal ein ziemlich starker Druck in demselben, und es entwickelten sich reichliche Mengen eines farblosen indifferenten Gases (Stickstoff.) Zugleich machte sich ein penetranter Isonitrilgeruch geltend: alles Erscheinungen, die bei dem allerdings nur vierstündigen Erhitzen mit Theobromin nicht beachtet wurden; ausserdem war noch freies Ammoniak durch den Geruch und durch die mit Salzsäure erzeugten Nebel nachzuweisen.

In der Flüssigkeit suspendiert war eine weisse, pulverförmige Masse, die abfiltriert und mit Aether ausgewaschen ein vollständig weisses Krystall-

pulver darstellte. Dasselbe war ungemein leicht löslich in Wasser, aus dem es sich beim langsamen Verdunsten in den dem Ammoniumchlorid eigentümlichen federartigen Krystall-Aggregaten ausschied. Die nähere Untersuchung ergab, dass das fragliche Produkt aus Ammoniumchlorid bestand. Es war, wie oben schon gesagt, in Wasser sehr leicht löslich, unlöslich in Aether und Alkohol. Mit Silbernitrat entstand eine käsige Fällung von Chlorsilber, die in Ammoniak leicht löslich war, ohne dass die geringste Reduktion eintrat. Mit Natronlauge erwärmt, entwickelte sich Ammoniak, auf dem Platinblech erhitzt, verflüchtigte es sich, ohne zu verkohlen.

Aus der Chloroformlösung schied sich nach einigem Stehen wieder salzsaures Phenylhydrazin aus.

Nachdem alles Chloroform verdunstet war, hinterblieb eine ölartige, äusserst widrig nach Isonitril riechende Flüssigkeit. Um das Isonitril zu isolieren, wurde die Flüssigkeit nun zur Entfernung des noch vorhandenen Phenylhydrazins mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, wobei allerdings das Phenylhydrazin in wasserlösliches Sulfat verwandelt, aber zugleich das Isonitril zersetzt wurde. Bei Anwendung noch verdünnterer Säure gelang es nicht mehr, das Phenylhydrazin, bezw. die beim Erhitzen des Phenylhydrazins entstehenden harzartigen Produkte vollständig zu entfernen.

Es wurde nun versucht, das Isonitril durch Destillation zu gewinnen und wurde zu diesem

Zwecke der mit Aether aufgenommene Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen.

Nachdem der Aether abdestilliert war, stieg das Thermometer rasch auf 180°, bei welcher Temperatur ein gelber Körper destillierte. Von da stieg das Thermometer auf 230°, den Siedepunkt des Phenylhydrazins; bei 167°, dem Siedepunkt des Phenylcarbylamins ging nichts über, auch war der Isonitrilgeruch vollständig verschwunden. Das Isonitril war also bei der Destillation zersetzt worden.

Die bei 180° übergegangene ölartige Flüssigkeit erwies sich als Anilin, schon der Siedepunkt 180° (reines Anilin siedet bei 760 mm Druck bei 183°), sowie der Geruch gaben genügende Sicherheit zur Charakteristik. Die Lösung in 50 Teilen Wasser ergab auf Zusatz von Chlorkalklösung die charakteristische violette Färbung des Anilins, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, entstand auf Zusatz eines Körnchens Kaliumbiromat eine rote, nach kurzem Stehen in blau übergehende Färbung.

Der direkte Nachweis des Phenylkarbylamins gelang also nicht, und wurde daher versucht, dessen Zersetzungsprodukte, Anilin und Ameisensäure nachzuweisen. Anilin war schon bei der einfachen Destillation nachgewiesen worden, jedoch schien dessen Nachweis nicht genügend zur sicheren Charakterisierung des Carbylamins, da dasselbe auch möglicherweise von einer sekundären Zersetzung des Phenylhydrazins herrühren konnte; wie es sich hinterher dann thatsächlich

auch erwies. — Bei mehreren wiederholten Versuchen war zwar auch wieder eine ganz bedeutende Stickstoffentwicklung zu beobachten, der Geruch nach Carbylamin aber war nicht mehr oder nur in ganz geringem Masse wahrzunehmen. Im Destillate war allerdings wiederum Anilin nachzuweisen, dasselbe war aber jedenfalls nur ein sekundäres Zersetzungsprodukt des Phenylhydrazins. Bei der Destillation des mit Schwefelsäure versetzten Produktes, wobei Verseifung des etwa vorhandenen Carbylamins in Anilinsulfat und Ameisensäure hätte eintreten müssen, war kein Destillat zu erhalten, das sichere Reaktion auf Ameisensäure gegeben hätte.

Des Weiteren wurde nun dasselbe Gemenge (2,5 g Phenylhydrazin und 50 g Chloroform) ohne zu erwärmen, bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Schon nach kurzer Zeit fing die Mischung an, sich zu trüben und nach zwei Stunden waren darin die bekannten glänzenden Blättchen des salzsauren Phenylhydrazins zu erkennen, die sich im Verlaufe weniger Stunden in ziemlicher Menge ausgeschieden hatten.

Ein Versuch, der in derselben Weise mit einem Gemisch von 2,5 g Phenylhydrazin und 50,0 g Tetrachlorkohlenstoff angestellt wurde, ergab ganz die gleichen Erscheinungen.

Nach dieser Erscheinung musste aber notwendigerweise noch die Bildung eines zweiten Körpers einhergehen, in dem sich das C-Atom des abgebauten Chloroforms vorfinden musste.

Nicht unwahrscheinlich erschien die intermediäre Bildung des zuerst von Ellioth und Ruhemann[1]) durch halbstündiges Erwärmen von Phenylhydrazin mit Chloroform und alkoholischem Kali dargestellten Carbophenylhydrazins:

$$C_6H_5\text{-}NH\text{-}N = C = C = N\text{-}NHC_6H_5,$$

welches jetzt wohl als ein Diphenyl-Tetrazin aufzufassen ist.

Obgleich die Isolierungsversuche des Carbophenylhydrazins mehrere Male wiederholt wurden, gelang es nie, auch nur die geringste Spur dieses Körpers zu isolieren; nur ein einziges Mal zeigten sich 3—4 kleine Nädelchen, die ihrem Aussehen nach mit dem Carbophenylhydrazin übereinstimmten; eine Isolierung derselben war jedoch nicht möglich.

Es schien also das Carbophenylhydrazin doch nicht das gesuchte Produkt zu sein; die Isolierung eines anderen Körpers gelang aber auch nicht, da der harzige Verdunstungsrückstand jedenfalls kein einheitliches Produkt darstellte und aus demselben auch trotz verschiedener Versuche nichts zu isolieren war."

[1]) Journal of the chemical society 53,550.

Einwirkung von Chloroform auf Phenylhydrazin.

Heinrich Leins war es also nicht gelungen, über die Einwirkung von Chloroform auf Phenylhydrazin vollständigen Aufschluss zu erteilen und die bei dieser Reaktion notwendiger Weise entstehenden Nebenprodukte nachzuweisen. Es wurde deshalb dieser Versuch wieder aufgenommen, indem Chloroform und Phenylhydrazin in verschiedenen Mengenverhältnissen zusammengebracht wurden.

Molekulare Gewichtsmengen beider Substanzen wirkten nicht auf einander ein, ebensowenig eine Mischung von 1 Molekül Phenylhydrazin mit 2 Molekülen oder 3 Molekülen Chloroform. Erst bei der Vereinigung von 2,5 g Phenylhydrazin und 25 g Chloroform war eine Reaktion bemerkbar, indem sich nach längerem Stehenlassen dieser Mischung Krystalle in Gestalt glänzender Blättchen abschieden, die aus salzsaurem Phenylhydrazin zu bestehen schienen. Dieselben wurden abfiltriert und mit Aether ausgewaschen, worauf im Filtrat die Reaktion sofort wieder von Neuem begann.

Die Analyse dieses Körpers bestätigt auch die Vermutung, es sei derselbe salzsaures Phenylhydrazin.

I. 0,1644 g Subst. gaben 0,2992 g CO_2 u. 0,0943 g H_2O.
II. 0,2522 g „ „ 0,4601 g „ „ 0,1443 g „
I. 0,1991 g „ „ 0,1972 g AgCl
II. 0,1892 g „ „ 0,1877 g „ „
I. 0,1998 g „ „ bei 15° C u. 708° Barometerstand 35,9 ccm N
II. 0,2020 g „ „ bei 15° C u. 710° Barometerstand 36 ccm N

Berechnet für $C_6H_8N_2HCl$	Gefunden I.	Gefunden II.
$C_6 = 72 = 49{,}82\%$	49,64%	49,76%
$H_9 = 9 = 6{,}23\%$	6,38%	6,34%
$N_2 = 28 = 19{,}37\%$	19,59%	19,51%
$Cl = 35{,}5 = 24{,}56\%$	24,32%	24,48%

Was nun den Verlauf der Reaktion anbelangt, so wies schon L e i n s während der Bildung des salzsauren Phenylhydrazins eine ziemlich starke Stickstoff-Entwicklung nach, während der Nachweis der übrigen Einwirkungsprodukte mir vorbehalten sein sollte.

Bei Beginn der Einwirkung von Chloroform auf Phenylhydrazin war eine Zeit lang ein ziemlich starker Geruch nach Isonitril bemerkbar, der jedoch bald wieder verschwand und es lag deshalb die Annahme nahe, dass sich fast gleichzeitig mit dem Isonitril Salzsäure bildete, durch die dann Ersteres zersetzt wurde. In der Flüssigkeit, in welcher der Isonitril-Geruch bereits verschwunden war, war es fast unmöglich, die Produkte nachzuweisen, in welche das Isonitril durch die Salzsäure verseift worden war, Ameisensäure und Anilin, denn besonders Erstere ging bei der Destillation in so geringer Menge über, dass ich mich veranlasst sah, diesen Nachweis auf eine andere Methode

zu versuchen. Bei dieser direkten Destillation nämlich ging nur bei 80° Benzol über, das auf untenstehende Weise identifiziert wurde, bei 180° ging eine ölige Flüssigkeit über, die sich als Anilin erwies. Denn gaben schon der Siedepunkt und der Geruch derselben genügende Sicherheit zur Charakterisierung, so lieferte dieselbe auch noch mit Chlorkalklösung die purpurviolette Färbung und ihre Lösung in concentrierter Schwefelsäure gab auf Zusatz eines Körnchens Kaliumbichromats eine rote, nach kurzem Stehen in blau übergehende Färbung.

Zum Nachweis der Ameisensäure nun, wurde das Chloroform-Phenylhydrazin-Gemenge, als es begann, den Isonitril-Geruch zu zeigen, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, einerseits, um etwa noch vorhandenes freies Phenylhydrazin zu binden, andererseits das Isonitril zu verseifen. Hierauf wurde mit der fraktionierten Destillation begonnen.

Bei 80° ging eine Flüssigkeit über, die stark nach Benzol roch, deren Identität auch nachher durch Nitrierung und nachfolgende Reduktion zu Anilin nachgewiesen wurde. Hierauf stieg das Thermometer sofort auf 100° und es destillierte eine Flüssigkeit über, die, wenn überhaupt Ameisensäure vorhanden, diese unbedingt enthalten musste. Nachdem das Destillat mit Aether ausgeschüttelt war, um jede Anwesenheit von Spuren Phenylhydrazins auszuschliessen, da dieselben allenfalls die Reaktionen auf Ameisensäure beeinflusst hätten, wurde die Flüssigkeit mit Bleikarbonat versetzt und stark gekocht. Der Niederschlag, der voraussichtlich aus einer Mischung von kohlensaurem und ameisensaurem Blei bestand, wurde oftmals mit heissem Wasser ausgezogen, um das amei-

sensaure Blei in Lösung zu bringen. Beim Eindampfen dieses wässrigen Auszuges schieden sich die charakteristischen glänzenden Nadeln des ameisensauren Bleies ab, die sowohl Silbernitrat-, als auch Sublimat-Lösung reduzierten.

Die bei dieser Reaktion angewandte Menge Phenylhydrazin reichte offenbar nicht aus, um alle aus dem Chloroform entstandene Salzsäure zu binden, denn die Mischflüssigkeit von Chloroform und Phenyhydrazin nahm nach der Abscheidung des salzsauren Phenylhydrazins saure Reaktion an, die jedenfalls auf die Entstehung freier Salzsäure zurückzuführen ist.

Bei der Einwirkung von Chloroform auf Phenylhydrazin wurde also die Entstehung von folgenden Körpern nachgewiesen:

1) Salzsaurem Phenylhydrazin
2) Isonitril (aus dessen Zersetzungsprodukten Anilin und Ameisensäure)
3) Benzol
4) Stickstoff
5) Salzsäure.

Der Verlauf der Reaktion lässt sich also ungefähr folgendermassen darstellen:

$$3\ C_6H_8N_2 + CHCl_3 = C_6H_8N_2HCl + C_6H_5NC + C_6H_6 + NH_4Cl + HCl + N_2.$$

Diese Reaktion ist, was die Isonitril-Bildung anbelangt, derjenigen vollständig ähnlich, wie sie Ciamician und Silber[1]) aufgefunden, indem sie Pyrrol-

1) B. B. 18,723.

kalium durch Einwirkung von Chloroform in Chlorpyridin verwandelten. Auch hier spaltet sich das $CHCl_3$ in CCl, welches in den Pyrrolkern eintritt, während im Uebrigen Chlorkalium bezw. Salzsäure sich bildeten. Die erwähnte Reaktion verlauft also folgendermassen:

$$\begin{matrix} CH=CH \\ | \\ CH=CH \end{matrix}\!\!>\!NK + CHCl_3 = \begin{matrix} CH=CCl\text{-}CH \\ | \quad\quad \| \\ CH=CH\text{-}N \end{matrix} + KCl + HCl.$$

Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Phenylhydrazin.

Um die Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Phenylhydrazin konstatieren zu können, wurden 3,3 g Phenylhydrazin und 1,6 g Tetrachlorkohlenstoff vereinigt und es schieden sich nach einiger Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Menge der glänzenden, schuppenartigen Krystalle aus, die dem salzsauren Phenylhydrazin glichen. Dieselben waren schwer löslich in Aether und kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und warmem Wasser. Sie reduzierten Silbernitrat schon in der Kälte, bildeten, wenn man zwei Teile derselben mit drei Teilen essigsauren Natrons in zwanzig Teilen Wassers löste und 1 Teil Glykose hinzufügte, nach zwanzig Minuten langem Erwärmen auf dem Dampfbade, die nadelförmigen Krystalle des Phenylglykosazons. Bei der Bestimmung ihres Schmelzpunktes fingen sie bei 208° unter starker Bräunung an zu erweichen, um bei höherer

Temperatur unter Zersetzung zu schmelzen. Nachdem die erhaltenen Krystalle also öfters mit Aether ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert waren, ergab ihre Analyse folgendes Resultat:

I. 0,102 g Subst. ergaben 0,1860 g CO_2 u. 0,0591 g H_2O.
II. 0,2401 g „ „ 0,4370 g CO_2 u. 0,1378 g H_2O.
I. 0,2050 g „ „ 36,2 ccm N bei 13° C und 712° Barometerstand
II. 0,2111 g „ „ 37,3 ccm N bei 12° C und 708° Barometerstand

I. 0,236 g „ „ 0,2295 g AgCl
II. 0,2101 g „ „ 0,2072 g AgCl

Berechnet für $C_6H_8N_2HCl$:	Gefunden: I.	II.
$C_6 = 72 = 49{,}82\%$	49,74%	49,63%
$H_9 = 9 = 6{,}23\%$	6,43%	6,37%
$N_2 = 28 = 19{,}37\%$	19,55%	19,50%
$Cl = 35{,}5 = 24{,}56\%$	24,44%	24,42%

In diesem Falle war es mit grossen Schwierigkeiten verbunden, die bei der Reaktion entstehenden Nebenprodukte festzustellen, da im Gegensatze zu der Einwirkung von Chloroform auf Phenylhydrazin, hier auch nicht eine kurze Zeit lang der Isonitril-Geruch auftrat. Dennoch war zu vermuten, dass sich hier analog dem ersten Falle das Isonitril gebildet hatte, dass aber infolge des verhältnismässig höheren Chlorgehaltes des Tetrachlorkohlenstoffes im Vergleich zum Chloroform, bereits beim Entstehen des Carbylamins sich so grosse Mengen freier Salzsäure gebildet hatten,

dass sie schon das Carbylamin, man möchte sagen in statu nascendi, verseiften, da ja bekanntlich die Isocyanide mit verdünnten Säuren schon in der Kälte in Ameisensäure und in die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aminbasen zerfallen. — Um diese Zersetzungsprodukte des etwa vorhanden gewesenen Isonitrils nachzuweisen, wurde zuerst alles Phenylhydrazin durch öfteren Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff als salzsaures Phenylhydrazin ausgefällt. Nachdem dies geschehen war, wurde die übrig gebliebene, fast Phenylhydrazinfreie Flüssigkeit einer fraktionierten Destillation unterworfen. Bei 77° destillierte der überschüssige Tetrachlorkohlenstoff über, während bei 99° das Thermometer einige Zeit konstant blieb, um dann sofort auf 180° zu steigen. Die bei 99° übergegangene geringe Flüssigkeitsmenge musste nun die etwa entstandene Ameisensäure enthalten; sie wurde zum Nachweis derselben mit Bleikarbonat versetzt, der gebildete Niederschlag mit viel heissem Wasser ausgekocht und dieser filtrierte wässerige Auszug auf dem Wasserbade eingeengt. Nachdem die Flüssigkeit nun zu mehr als dreiviertel Teilen abgedampft war, schieden sich beim Erkalten derselben einige glänzende farblose Nadeln ab, die sowohl Silbernitratlösung als auch Sublimatlösung reduzierten, also aus ameisensaurem Blei bestanden. Es wurde also auch hier das Carbylamin in seinem einen Verseifungsprodukt, der Ameisensäure nachgewiesen, während das andere sich in der Fraktion befand, die bei 180° destillierte (reines Anilin siedet bei 760 mm Druck bei 183°).

Nun könnte sich allerdings das Anilin bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Phenyl-

hydrazin schon direkt gebildet haben, ohne unbedingt ein sekundäres Zersetzungsprodukt des Isonitrils sein zu müssen, allein es wäre einerseits in diesem Falle die Entstehung der Ameisensäure nicht gut erklärlich, andererseits gingen solche Mengen Anilin bei der Destillation über, dass man leicht annehmen kann, dasselbe habe sich sowohl direkt bei der Reaktion, als auch indirekt durch Zersetzung des Carbylamins gebildet. Dass das bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Phenylhydrazin entweichende Gas Stickstoff ist, wurde durch folgenden indirekten Beweis festgestellt.

Das Gas wurde über Kalilauge aufgefangen, von der es aber nicht absorbiert wurde, konnte also keine Kohlensäure sein. Sodann wurde in den das Gas enthaltenden Messcylinder alkalische Pyrogallollösung einzuführen gesucht, um etwa vorhandenen Sauerstoff zu identifizieren, diese Pyrogallollösung wurde nicht absorbiert. Wasserstoff konnte das Gas auch nicht sein, da ein in dasselbe getauchter brennender Spahn sofort erlosch. Da infolgedessen dieses Gas weder Wasserstoff, noch Sauerstoff, noch Kohlensäure darstellte, musste es Stickstoff sein.

Die Reaktion von Tetrachlorkohlenstoff auf Phenylhydrazin verläuft also, wie nachgewiesen wurde, unter Bildung von:

1) Salzsaurem Phenylhydrazin
2) Isonitril
3) Anilin
4) Stickstoff

so dass sich dieselbe folgendermassen veranschaulichen lassen kann:

$$3\ C_6H_8N_2 + CCl_4 = C_6H_8N_2HCl + C_6H_5NC + C_6H_5NH_2 + 3\ HCl + N_2.$$

Es zeigt sich auch hier die Analogie mit der Seite 17 angeführten Reaktion, indem Ciamician und Silber[1]) Chlorpyridin aus Tetrachlorkohlenstoff und Pyrrolkalium darstellten und hiebei bewiesen, dass wie beim $CHCl_3$ auch beim CCl_4 die CCl Gruppe in Reaktion tritt.

Einwirkung von Hexachlorkohlenstoff auf Phenylhydrazin.

Nach dem Studium der Reaktion von Tetrachlorkohlenstoff auf Phenylhydrazin lag der Versuch nahe, ob nicht auch Hexachlorkohlenstoff in ähnlicher Weise wirken würde.

Zu diesem Zwecke wurden 12 g Hexachlorkohlenstoff in ca. 50 ccm Aether gelöst und zu 6 g Phenylhydrazin gegossen. Bereits nach kürzerer Zeit entstand ein weisser Niederschlag, der mit Aether ausgewaschen und im Vacuum getrocknet wurde. Derselbe zeigte sowohl die bereits des Oefteren erwähnten Reaktionen des salzsauren Phenylhydrazins mit Silbernitrat- und Sublimatlösung, als auch gab er die Gly-

1) B. B. 20,192.

kosazonreaktion und begann während der Schmelzpunktbestimmung bei 208° sich zu bräunen, um dann bei etwas höherer Temperatur unter Zersetzung zu schmelzen.

Dass man es hier mit salzsaurem Phenylhydrazin zu thun hatte, bewies zum Schlusse auch noch die Elementaranalyse dieses Körpers.

0,1010 g Subst. gaben 0,1842 g CO_2 u. 0,0576 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_8N_2HCl$	Gefunden:
C = 49,82%	49,67%
H = 6,23%	6,33%

Da diese Reaktion ganz analog derjenigen des Tetrachlorkohlenstoffes auf Phenylhydrazin verläuft, dürfte es genügen, die Gleichung anzugeben, nach welcher die Einwirkung von Hexachlorkohlenstoff auf Phenylhydrazin vor sich gehend gedacht werden kann.

$$7\ C_6H_8N_2 + C_2Cl_6 = 2\ C_6H_8N_2HCl + 3\ C_6H_5NH_2 + 2\ C_6H_5NC + NH_4Cl + 3\ HCl + 2\ N_2.$$

Einwirkung von Aethylenchlorid auf Phenylhydrazin.

8 g Aethylenchlorid wurden zu 2,5 g Phenylhydrazin gegossen und das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach einiger Zeit schieden sich farblose Krystalle aus, die sich auf Zusatz

von Aether rasch vermehrten. Dieselben reduzierten, den vorher dargestellten Krystallen analog, Silbernitrat- und Sublimat-Lösung, ebenso wie sie die charakteristische Glykosazon-Reaktion zeigten. Nach diesen Thatsachen, sowie dem Resultate der Elementaranalyse, stellte sich der Körper als salzsaures Phenylhydrazin heraus.

Es gaben nämlich

0,2110 g Substanz 0,3838 g CO_2 und 0,1215 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_8N_2HCl$	Gefunden:
C = 49,82%	49,60%
H = 6,23%	6,39%

Trichloressigsäure und Phenylhydrazin.

2 g Trichloressigsäure wurden in ätherischer Lösung zu 1,5 g Phenylhydrazin gebracht. Nach längerem Stehen trübte sich die Flüssigkeit und es schied sich ein weisser Niederschlag ab, der mit Aether ausgewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Derselbe gab alle die charakteristischen Reaktionen des salzsauren Phenylhydrazins und zeigte auch bei der Schmelzpunktsbestimmung ein dem Letzteren ähnliches Verhalten, so dass konstatiert werden kann, dass sich bei der Einwirkung von Trichloressigsäure auf Phenylhydrazin salzsaures Phenylhydrazin bildet.

Trichloressigsäureäthyläther und Phenylhydrazin*)

verhalten sich ebenso, indem sich hier schon nach kurzer Zeit ein reichlicher Niederschlag von salzsaurem Phenylhydrazin abscheidet, das durch alle für dasselbe charakteristischen Reaktionen identifiziert wurde. Auch

Monochloressigsäureäthyläther und Phenylhydrazin*)

geben salzsaures Phenylhydrazin, das sich auf Zusatz von Aether in grösserer Menge abscheidet.

Der Vollständigkeit wegen sei hier gleich erwähnt, dass auch die

Einwirkung von Hexachlorbenzol auf Phenylhydrazin

bei gewöhnlicher Temperatur untersucht wurde. Zu diesem Zwecke wurden 2 g Hexachlorbenzol in Aether gelöst und zu 5 g Phenylhydrazin gebracht. Nach kurzer Zeit zeigte sich die Abscheidung einer geringen Menge von Nadeln, deren Aussehen jedoch auf Hexachlorbenzol schliessen liess. Bald vermehrten sich diese Krystalle, bis das betreffende Gefäss, in dem die Reaktion ausgeführt wurde, mit schönen langen Nadeln angefüllt war, dieselben wiesen aber den Schmelzpunkt 226° auf, nämlich denjenigen des Hexachlorbenzols. Es fand also keinerlei Reaktion statt zwischen Hexachlorbenzol und Phenylhydrazin.

*) Die wahrscheinlich dem Bispyrazolon angehörenden Nebenprodukte dieser beiden Reaktionen werden im Laboratorium des Herrn Prof. Brunner weiterstudiert.

Ebenso wurde das Verhalten von

Benzolhexachlorid gegenüber dem Phenylhydrazin

einer Prüfung unterzogen. Nachdem das Hexachlorbenzol in der Kälte ohne Einwirkung auf Phenylhydrazin geblieben ist, war es zwar nicht leicht anzunehmen, dass das Benzolhexachlorid in der Kälte eine Wirkung auf Phenylhydrazin ausüben würde. Zur Feststellung dieser Thatsache aber wurde die ätherische Lösung von 5 g Benzolhexachlorid in 3 g Phenylhydrazin eingegossen. Es entstand sofort ein farbloser Niederschlag und nach längerer Zeit schieden sich blätterige Krystalle ab, die aber ganz wie Benzolhexachlorid aussahen und auch dessen Schmelzpunkt 152° aufwiesen.

Durch diese beiden letzten Versuche wurde also konstatiert, dass im Gegensatz zu Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Hexachlorkohlenstoff etc. durch Hexachlorbenzol und Benzolhexachlorid bei gewöhnlicher Temperatur keinerlei Einwirkung auf Phenylhydrazin stattfindet.

Nachdem die Untersuchung des Verhaltens von Chloroform gegenüber Phenylhydrazin ein so überraschendes Resultat gezeitigt hat, fragte man sich, ob wohl

Bromoform und Phenylhydrazin

eine analoge Reaktion liefern würden.

45 g Bromoform wurden deshalb mit 5 g Phenylhydrazin vereinigt und lieferten nach längerem Stehen einen dicken weissen Niederschlag. Zugleich entwickelte sich ein Gas, das über Kalilauge aufgefangen, weder durch diese noch durch alkalische Pyrogallollösung absorbiert wurde, das ferner einen glühenden Spahn zum Erlöschen brachte, infolge dessen weder Kohlensäure, noch Sauerstoff, noch Wasserstoff, sondern nichts anderes als Stickstoff war.

Der bereits erwähnte Körper wurde, weil er sich schwer in Aether löste, mit diesem ausgewaschen und stellte eine weisse perlmutterglänzende Masse dar, die aus Nadeln bestand, welche im monoklinischen System krystallisierten.

Die Analyse desselben ergab folgendes Resultat:

I. 0,2000 g Subst. lieferten 0,2786 g CO_2 u. 0,0877 g H_2O
II. 0,1901 g „ „ 0,2651 g CO_2 u. 0,0829 g H_2O
I. 0,2444 g „ „ 33,3 ccm N bei 15° C und 715° Barometerstand
II. 0,2810 g „ „ 37,8 ccm N bei 14° C und 720° Barometerstand
I. 0,2711 g „ „ 0,2688 g AgBr.
II. 0,2434 g „ „ 0,2413 g AgBr.

Berechnet für $C_6H_8N_2HBr$	Gefunden:	
	I.	II.
$C_6 = 72 = 38{,}09\%$	37,98%	38,03%
$H_9 = 9 = 4{,}76\%$	4,87%	4,84%
$N_2 = 28 = 14{,}81\%$	15,01%	14,99%
$Br = 80 = 42{,}32\%$	42,28%	42,15%

In dem Filtrat vom bromwasserstoffsauren Phenylhydrazin war selbst nach längerem Stehen kein deutlicher Geruch nach Isonitril bemerkbar, es gelang aber dennoch, Letzteres indirekt nachzuweisen, indem analog den vorerwähnten Versuchen dieses Filtrat der fraktionierten Destillation unterworfen wurde.

Bei 80° ging hier eine Flüssigkeit über, von der angenommen werden durfte, dass es Benzol sei. Zum Nachweis desselben liess man zu dieser Flüssigkeit etwas Salpeter- und Schwefelsäure zu gleichen Teilen gemischt, hinzutropfen, indem man sie gleichzeitig in kaltem Wasser abkühlte, es schied sich ein gelbes Oel ab, das mit Wasser ausgeschüttelt und abdestilliert wurde; sein Siedepunkt war 203°. Liess schon dieser Siedepunkt des Oeles die Identität desselben mit Nitrobenzol erkennen, so wurde diese Thatsache auch noch durch den Umstand bewiesen, dass dasselbe mit wenig Zinn und Salzsäure reduziert, die charakteristische Anilin-Reaktion lieferte. — Nachdem nun alles Benzol abdestilliert war, stieg das Thermometer sofort auf 180°, den Siedepunkt des Anilins und es gingen hier ziemliche Mengen dieses Körpers über. Phenylcarbylamin war also durch direkte Destillation nicht nachzuweisen. Dagegen gelang es, dessen Anwesenheit indirekt, durch seine Zersetzungsprodukte

Anilin und Ameisensäure zu konstatieren. — Zu diesem Behufe wurde die vom bromwasserstoffsauren Phenylhydrazin abfiltrierte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, einerseits um etwa noch überschüssiges Phenylhydrazin sowie das Anilin zu binden, andererseits aber hauptsächlich, um das vorhandene Isonitril vollständig zu verseifen. Dieses Gemisch wurde hierauf der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei 80° ging wiederum Benzol über, während jetzt bei 100° eine Flüssigkeit destillierte, welche, wenn Ameisensäure überhaupt vorhanden war, diese enthalten musste. Das Destillat wurde zum Nachweis dieser Säure mit Bleikarbonat gekocht und, wie im Vorhergehenden, auch hier die Ameisensäure identifiziert. Es waren grössere Mengen der zu destillierenden Flüssigkeit nötig, um die Ameisensäure in unumstösslicher Weise charakterisieren und konstatieren zu können.

Als Ergebnis der Einwirkung von Bromoform auf Phenylhydrazin wurde also Folgendes nachgewiesen:

1) Bromwasserstoffsaures Phenylhydrazin
2) Benzol
3) Isonitril (in seinen Zersetzungsprodukten: Anilin und Ameisensäure)
4) Stickstoff.

Das Bild dieser Reaktion wäre also Folgendes:

$$3\ C_6H_8N_2 + CHBr_3 = C_6H_8N_2HBr + C_6H_5NC + C_6H_6 + HBr + NH_4Br + N_2.$$

Nachdem sich Bromoform analog dem Chloroform gegenüber Phenylhydrazin verhielt, sodann Aethylenchlorid mit Phenylhydrazin salzsaures Phenylhydrazin bildete, lag die Annahme nicht zu ferne, dass zwischen

Aethylenbromid und Phenylhydrazin

eine dem Aethylenchlorid ähnliche Reaktion eintreten sollte. Nun hat C. D. Harries[1]) folgendes konstatiert:

„In der Kälte wirkt Aethylenbromid sehr langsam auf Phenylhydrazin ein, erwärmt man aber, so tritt alsbald äusserst stürmische Reaktion ein, die bis zur Verkohlung führt. Es ist desshalb eine erhebliche Verdünnung der Reaktionsmasse mit Alkohol nötig. Drei Moleküle Phenylhydrazin und ein Molekül Aethylenbromid werden mit dem siebenfachen Volum Alkohol verdünnt und dieses Gemisch wird ca. 10 Stunden auf dem Wasserbade in gelindem Sieden erhalten. Nach dem Erkalten scheiden sich grössere Mengen einer krystallinischen Verbindung ab. Die abfiltrierte Krystallmasse wird mit viel Wasser gewaschen und zeigt aus Benzol mehrmals umkrystallisiert den Schmelz-Punkt 179—180°. Trotz der Constanz des Schmelz-Punktes habe ich die Ueberzeugung gewonnen, dass ein Gemenge der Derivate der Hofmannschen Aethylenbasen vorliegt. Ich unterwarf desshalb das Produkt der fraktionierten Krystallisation und hiebei gelang es mir

1) C. D. Harries: „Einwirkung von Aethylenbromid auf Phenylhydrazin.“ Berl. Ber. 1893,1865.

nur zwei Körper mit Sicherheit zu isolieren. Der Hauptbestandteil ist das Diäthylentriphenylhydrazin.

In Salpetersäure löst sich die Substanz auch in den geringsten Spuren mit blauer Farbe.

Erhitzt man das Reaktionsgemisch von Phenylhydrazin, Aethylenbromid und Alkohol auf dem Wasserbade zu lange oder zu heftig, so färbt sich die Lösung tiefbraun. Nach dem Erkalten scheidet sich ein krystallisierter Körper ab, der auf gleiche Weise wie der erste behandelt, bei gleichen Löslichkeitsverhältnissen, ebenfalls den constanten Schmelz-Punkt 179—180° zeigt. Dieses Produkt krystallisiert aber in langen, hellbraunen Spiessen und gibt mit Salpetersäure keine blaue Färbung. Der Körper ist wahrscheinlich aus dem Diäthylentriphenylhydrazin durch Ammoniakabspaltung entstanden, ich habe aber keine Formel, welche diesem Vorgange Rechnung trägt, aus den gefundenen Werten aufstellen können.“

Soweit die Reaktion von Aethylenbromid auf Phenylhydrazin, wie sie von C. D. Harries festgestellt wurde. Derselbe scheint aber das Phenylhydrazin und Aethylenbromid in keinem anderen Verhältnisse zusammengemischt zu haben, wie im Verhältnis von drei Molekülen zu einem Moleküle, denn sonst hätte er auf ganz andere Resultate kommen müssen. Ich mischte daher die beiden Körper in fünf verschiedenen Proportionen zusammen:

I.	1	Mol.	Phenylhydrazin	u.	1	Mol.	Aethylenbromid
II.	2	„	„	„	1	„	„
III.	3	„	„	„	1	„	„
IV.	1	„	„	„	2	„	„
V.	1	„	„	„	3	„	„

Diese fünf Mischungen wurden alle zu gleicher Zeit auf das Wasserbad gebracht. Es entstand bei II und III bereits nach drei Minuten eine heftige Reaktion und das Gemisch erstarrte zu einem braunen Körper, während bei I, das verhältnissmässig schon etwas mehr Aethylenbromid enthielt, wie II und III, erst nach fünf Minuten die starke Reaktion sich einstellte, die aber beim Entfernen des betreffenden Gefässes vom Wasserbade sofort zum Stillstand gebracht wurde.

Allein bei IV entstand nach drei Minuten und bei V schon nach zweien, eine dicke weisse Ausscheidung, die sich rasch vermehrte, während hier von einer heftigen Reaktion nicht das Geringste zu bemerken war, selbst bei einem dreiviertelstündigen Erhitzen dieses Gemisches auf dem Wasserbade und ohne jede Verdünnung mit Alkohol.

Diese Ausscheidung wurde abfiltriert und mit Aether ausgewaschen und zeigte jetzt die schönen perlmutterglänzenden Nadeln des bromwasserstoffsauren Phenylhydrazins. Nachdem derselbe im Vacuum getrocknet war, gab seine Elementaranalyse folgendes Resultat:

0,1570 g Subst. lieferten 0,2187 g CO_2 u. 0,0689 g H_2O
0,2102 g „ „ 0,2078 g AgBr.

Berechnet für $C_6H_8N_2HBr$	Gefunden:
C = 38,09%	37,99%
H = 4,76%	4,87%
Br = 42,32%	42,07%

Hieraus geht hervor, dass man die Harries'sche Reaktion nur dann erhält, wenn man entweder gleiche molekulare Gewichtsmengen Phenylhydrazin und Aethylenbromid zusammenbringt, oder wenn man mehr Moleküle Phenylhydrazin als Aethylenbromid nimmt.

Allein die Harries'sche Reaktion tritt nie ein wenn man mehr Moleküle Aethylenbromid, als Phenylhydrazin benutzt, sondern es scheidet sich in diesen Fällen immer nur bromwasserstoffsaures Phenylhydrazin ab.

Jodoform und Phenylhydrazin.

Chloroform und Bromoform wurden in ihren Reaktionen auf Phenylhydrazin untersucht und es erübrigt noch das Verhalten des dritten Analogons des Jodoforms, dem Phenylhydrazin gegenüber zu erforschen.

Zu diesem Zwecke wurden 19 g Jodoform in Aether gelöst und mit 6 g Phenylhydrazin versetzt. Der Erfolg war ein ausserordentlicher. Nach ca. 2 Stunden erfüllte ein dicker weisser Krystallbrei vollständig den Kolben, in dem diese Reaktion ausgeführt wurde. Im Innern dieses Krystallkuchens befand sich noch Flüssigkeit. Dieselbe wurde abfiltriert und es zeigte sich im Filtrat wieder dieselbe Erscheinung, wie zu Anfang. Diese Reaktion wiederholte sich regelmässig drei bis vier Mal. Gleichzeitig aber trat ein intensiver Geruch nach Isonitril auf, der nicht mehr von selbst wieder verschwand.

Die Krystalle sind leicht löslich in Aether, aus dem sie in farblosen perlmutterglänzenden Nadeln des monoklinischen Systems krystallisierten.

Die Analyse desselben gab folgendes Resultat:

I. 0,1900 g Subst. ergab 0,2124 g CO_2 u. 0,0674 g H_2O
II. 0,1017 g „ „ 0,1134 g CO_2 u. 0,0355 g H_2O
I. 0,2001 g „ „ 0,1988 g AgJ
II. 0,2351 g „ „ 0,2336 g AgJ
I. 0,2014 g „ „ 20,5 ccm N bei 16° C und 705° Barometerstand
II. 0,2056 g „ „ 22,6 ccm N bei 15° C und 708° Barometerstand.

Berechnet für $C_6H_8N_2HJ$			Gefunden:	
			I.	II.
C_6	= 72	= 30,64%	30,51%	30,56%
H_6	= 9	= 3,83%	3,94%	3,89%
N_2	= 28	= 11,91%	12,01%	11,99%
J	= 126	= 53,62%	53,49%	53,51%

Die Jodbestimmung wurde hier, wie alle von mir ausgeführten Halogenbestimmungen, nicht nach der Carius'schen Methode ausgeführt, erstens weil die untersuchten Substanzen durchweg viel Stickstoff enthielten und mir infolge dessen einmal ein zur Jodbestimmung fertiges geschlossenes Rohr, trotz der beobachteten grössten Vorsicht, schon in der Kälte beim Einlegen in den Ofen, wahrscheinlich infolge der Entstehung von Jodstickstoff, in der Hand explodierte, zweitens weil ich fand, dass die Calciumoxyd-Methode sehr zufriedenstellende Resultate lieferte und man hiebei nicht Gefahr läuft, durch Zerspringen der Bombe während des Erhitzens die Substanzen zu verlieren. Nach der letztgenannten Methode wird die abgewogene Substanz mit Calciumoxyd geglüht, das eigens zu diesem Zwecke durch Glühen von Marmor dargestellt wurde. Nachdem die Substanz vollständig verbrannt und das Rohr, in dem das Glühen ausgeführt wurde, wieder vollständig erkaltet ist, bringt man den Inhalt dieser Glasröhre sorgfältig in ein Becherglas und löscht ihn mit ziemlich viel Wasser. Hierauf giesst man vorsichtig unter Abkühlen tropfenweise konzentrierte Salpetersäure zu. Es stellte sich als praktischer heraus, den Kalk gleich mit etwas mehr Wasser zu löschen als notwendig war und dann sofort konzen-

trierte Salpetersäure hinzu zu giessen, als ihn gerade mit der zum Löschen nötigen Quantität Wasser zu versetzen und ihn dann in verdünnter Salpetersäure zu lösen, weil sich so der Kalk viel leichter löste und man infolge dessen zum Schlusse nicht so viel Flüssigkeit bekam. War die Substanz nicht zu schwer verbrennlich und wurde beim Glühen in der Röhre eine genügend grosse Gasse gelassen, so war es fast nie mehr nötig, die salpetersaure Lösung vor dem Ausfällen mit Silbernitrat zu filtrieren, so dass auch hier jeder Substanzverlust vermieden werden konnte.

Nachdem sich nun alles jodwasserstoffsaure Phenylhydrazin aus der Lösung abgeschieden hatte, wurde dieselbe zum Nachweis der entstandenen Nebenprodukte mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und dann einer fraktionierten Destillation unterworfen, nachdem ein Versuch, das Isonitril durch Destillation direkt nachzuweisen, misslungen war und hiebei nur Benzol und Anilin destillierten, welche beide durch die bekannte Methode identifiziert wurden. Zuerst ging wieder bei 80° Benzol über, welches, wie schon erwähnt, mit einem Gemisch von gleichen Teilen Salpeter- und Schwefelsäure behandelt, sodann bei 205° destilliert, hierauf mit Eisenpulver und wenig Salzsäure reduziert, mit Chlorkalklösung, sowie mit Kaliumbichromat und konzentrierter Schwefelsäure die charakteristischen Anilin-Reaktionen gab.

Bei 100° hielt sich das Thermometer dieses Mal länger auf wie bisher und es destillierten genügende Mengen Ameisensäure über, um Letztere rationell in freier Form nachzuweisen. Die übergegangene Flüssig-

keit wurde deshalb mit Bleikarbonat versetzt, wobei sich unter Kohlensäure-Entwicklung Bleiformiat bildete. Dasselbe wurde bei 110° getrocknet, fein gepulvert in ein U-förmiges Glasrohr gebracht, welches mit Liebig'schem Kühler und Vorlage verbunden war. Es wurde dann im Oelbade auf 130° erhitzt und bei dieser Temperatur über dasselbe durch Chlorcalcium völlig getrocknetes Schwefelwasserstoffgas in nicht zu schnellem Strome geleitet, hiedurch wurde das ameisensaure Blei allmählig in Schwefelblei verwandelt und Ameisensäure destillierte als schwach milchig getrübte Flüssigkeit über. Das unangenehm riechende Destillat enthielt noch Schwefelwasserstoffgas aufgelöst, von welchem es durch Destillation befreit wurde. Zur Identifizierung dieser Ameisensäure diente, wie bereits erwähnt, ihr Verhalten gegen Silbernitrat bezw. Quecksilbercloridlösung. Das durch Ameisensäure aus der Silbernitratlösung in konzentrierter Lösung ausgefällte ameisensaure Silber zersetzte sich beim Erwärmen in Kohlensäure, Ameisensäure und metallisches Silber. Quecksilberchlorid wurde beim Erhitzen mit Ameisensäure in unlöslichen Kalomel übergeführt. Bei 100° trieben die Wasserdämpfe noch überschüssiges Jodoform über, das sich im Kühler festsetzte.

Es wurde also auch hier bei der Einwirkung von Jodoform nachgewiesen die Entstehung von:

1) Jodwasserstoffsaurem Phenylhydrazin
2) Isonitril (in Gestalt der Zersetzungsprodukte Ameisensäure und Anilin)
3) Stickstoff
4) Benzol,

so dass sich diese Reaktion folgendermassen veranschaulichen lässt:

$$3\ C_6H_8N_2 + CHJ_3 = C_6H_5N_2H_3HJ + C_6H_6 + C_6H_5NC + NH_4J + HJ + N_2.$$

Auch diese Reaktion ist derjenigen analog, nach welcher Dennstedt und Zimmermann[1]) aus Pyrrol mittelst Methylenjodid Pyridin erhielten. Hier verlief nämlich die Einwirkung folgendermassen:

$$C_4H_4NH + 2\ NaOH + CH_2J_2 = C_5H_5N + 2\ NaJ + 2\ H_2O$$

es wird also auch hier das CH des Methylenjodids abgespalten, um sich mit dem Pyrrol zu vereinigen.

Nachdem sich, wie im Vorhergehenden bewiesen wurde, bei der Einwirkung von Chloroform auf Phenylhydrazin Isonitril bildete, in diesem Falle also das Phenylhydrazin gewissermassen eine ähnliche Rolle zu spielen scheint, wie in der A. W. v. Hofmann'schen[2]) Carbylamin-Reaktion, die alkoholische Kalilauge, glaubte Herr Professor Brunner, es wäre vielleicht mittelst Chloroform, Phenol und Phenylhydrazin eine ähnliche Synthese möglich, wie die seinerzeit vor Ferdinand Tiemann[3]) durch Kochen von Phenol, Cloroform und alkoholischer Kalilauge bewerkstelligte Salicylaldehyd-Darstellung.

---

[1]) B. B. 18,3318.
[2]) Ber. 8,108 und 461.
[3]) Ber. 9,824.

Es wurden deshalb 12 g Chloroform, 10 g Phenol mit 11 g Phenylhydrazin während ca. 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten zeigte sich hier ein geringer Niederschlag, der sich aber als salzsaures Phenylhydrazin herausstellte. Sonst war keinerlei Reaktion konstatierbar.

Die im obengenannten Verhältnis gemischten Substanzen wurden sodann im geschlossenen Rohre auf 235° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres war in demselben fast kein Druck vorhanden und hatte anscheinend überhaupt keine Einwirkung stattgefunden; die Mischung im Rohre war nur wenig dunkler gefärbt als vor dem Versuche. Nur beim Versetzen der Lösung mit Aether schieden sich die weissen, glänzenden schuppenartigen Krystalle des salzsauren Phenylhydrazins ab, die sowohl durch die Glykosazon-Reaktion, als auch durch den Schmelzpunkt als solche identifiziert wurden. Hierauf wurden 3 Moleküle Phenylhydrazin mit 1 Molekül Phenol und 1 Molekül Chloroform auf beide obengenannte Methoden erhitzt, jedoch ebenfalls wieder mit negativem Erfolge.

Die drei genannten Substanzen wurden noch in den verschiedensten molekularen Gewichtsverhältnissen gemischt, auch wurde zur Probe Alkohol mit zugesetzt, jedoch ohne die erwartete Reaktion zu liefern.

Chloral und Phenylhydrazin.

In Betreff der Einwirkung von Chloral auf Phenylhydrazin hat Hermann Reisenegger[1]) Folgendes konstatiert:

„Vermischt man beide Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur, so findet eine höchst stürmische Reaktion statt, bei welcher Ströme von Salzsäure entweichen und ein halb verkohltes Produkt zurückbleibt. Um die Einwirkung zu mässigen, ist es notwendig ein Verdünnungsmittel anzuwenden. Löst man die Base in der zehnfachen Menge Aether und fügt unter Abkühlung etwas weniger als die berechnete Menge Chloral hinzu, so trübt sich die Flüssigkeit nur wenig und kann bis auf den fünften Teil ihres Volumens eingedampft werden. Auf Zusatz von Ligroin scheiden sich jetzt weisse krystallinische Flocken in reichlicher Menge ab, welche durch nochmaliges Lösen in Aether und Fällen mit Ligroin in feine weisse Krystalle verwandelt werden. Dieselben sind jedoch so unbeständig, dass sie in trockenem Zustande überhaupt nicht existieren können. Bringt man sie bei einer Temparatur von 0° im Vacuum über Schwefelsäure, so findet nach kurzer Zeit eine vollständige Zersetzung statt, wobei grosse Mengen von Salzsäure entstehen, und die weissen Krystalle in ein metallisch glänzendes Pulver zerfallen. Eine ähnliche Zersetzung erleidet auch die Substanz beim Erwärmen mit Wasser auf 60 bis 70°. Auf die Analyse der Verbindung musste ich unter diesen Umständen verzichten,

[1]) Berl. Ber. 16,661.

nach allen Analogien zu urteilen, gehört dieselbe höchst wahrscheinlich der Reihe der Aldehydderivate des Phenylhydrazins an.“

Wenngleich nach diesen Worten Hermann Reisenegger's, das Studium der Einwirkung von Chloral auf Phenylhydrazin nichts weniger als aussichtsvoll erschien, wurde dasselbe doch von mir nochmals unternommen, und zwar hier mit ganz zufriedenstellendem Erfolge.

Zuerst wurde das Chloral hergestellt durch Destillation von käuflichem Chloralhydrat mit concentrierter Schwefelsäure. Dasselbe wurde hierauf in sehr geringer Menge auf Phenylhydrazin gegossen. Sofort trat eine äusserst stürmische Reaktion ein, unter starker Selbsterwärmung der Substanz entstanden dicke, rote Dämpfe und es bildete sich ein braunrotes Harz, vermischt mit verkohlter Substanz. Dasselbe wurde durch kein Lösungsmittel angegriffen. Da also Chloral in concentriertem Zustande eine zu rapide Einwirkung auf Phenylhydrazin ausübte, wurde dasselbe ungefähr mit der fünfundzwanzigfachen Menge Aether verdünnt und dann zu dem Phenylhydrazin gegossen. Die Einwirkung war nun eine frappante. Weder entwickelten sich rote Dämpfe, noch schied sich ein braunes Harz ab, noch war die Reaktion überhaupt stürmisch, wie bei dem vorigen Versuche. Langsam entstand ein weisser Niederschlag, der sich ebenso rasch vermehrte, wie er sich schnell absetzte. Die überstehende Flüssigkeit zeigte hiebei eine schöne gelbe Farbe. Dieser bei der gewöhnlicher Temperatur, in der Kälte entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Aether ausgewaschen

und zeigte hierauf folgende Eigenschaften: Er löste sich leicht in warmem Wasser, schwer in kaltem, wie in Aether, dagegen noch leicht in Alkohol und Eisessig, gab mit dem Fischerschen Reagenz[1]) die Glykosazon-Reaktion, reduzierte Silbernitrat- und Fehling'sche Lösung schon in der Kälte, bräunte sich während der Schmelzpunktsbestimmung bei 208°, um bei höherer Temperatur unter Zersetzung zu schmelzen, kurz er zeigte alle die Eigenschaften, die erlaubten, ihn als salzsaures Phenylhydrazin zu charakterisieren. Auch hielt er sich längere Zeit an der Luft, um sich ungefähr nach zwei bis drei Tagen an der Oberfläche zu bräunen, eine Zersetzung, die erst nach etwa acht Tagen die ganzen Krystalle verändert hatte.

Die Analyse dieses Körpers bestätigte die Annahme, es sei derselbe salzsaures Phenylhydrazin.

I. 0,0734 g Subst. ergaben 0,1339 g CO_2 u. 0,0419 g H_2O
II. 0,1116 g „ „ 0,2037 g CO_2 u. 0,0637 g H_2O

I. 0,2511 g „ „ 0,2476 g AgCl
II. 0,2022 g „ „ 0,1998 g AgCl

I. 0,2011 g „ „ 35,6 ccm N bei 16° C und 719° Barometerstand
II. 0,2150 g „ „ 37,8 ccm N bei 15° C und 717° Barometerstand.

[1]) Das Fischer'sche Reagenz besteht darin, dass man 2 Teile salzsaures Phenylhydrazin und 3 Teile Natriumacetat in 20 Teilen Wasser löst, hiezu ein Teil Glykose gibt, und das Ganze dann circa 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Es scheiden sich dann die charakteristischen gelben Nadeln des Phenylglykosazons ab.

Berechnet für $C_6H_8N_2HCl$	Gefunden:	
	I.	II.
$C_6 = 72 = 49{,}82\%$	49,74%	49,78%
$H_9 = 9 = 6{,}23\%$	6,34%	6,33%
$N_2 = 28 = 19{,}38\%$	19,50%	19,42%
$Cl = 35{,}5 = 24{,}56\%$	24,39%	24,44%

Nachdem nun der bei der Reaktion von Chloral auf Phenylhydrazin entstandene Niederschlag als salzsaures Phenylhydrazin festgestellt war, handelte es sich darum, die hierbei entstandenen Nebenprodukte aufzufinden und zu identifizieren.

Nachdem alles salzsaure Phenylhydrazin durch wiederholten Zusatz von Aether ausgefällt und abfiltriert war, begann die zurückgebliebene ätherische Flüssigkeit einen intensiven Geruch nach Benzoylchlorid aufzuweisen. Ein Versuch, dieses Benzoylchlorid durch Destillation direkt nachzuweisen, misslang, da Zersetzung desselben eintrat. Es blieb infolgedessen nichts Anderes übrig, als wiederum das Benzoylchlorid in seinen Zersetzungsprodukten, Benzoësäure und Salzsäure nachzuweisen. Zu diesem Zwecke wurde die dieses Benzoylchlorid enthaltende Flüssigkeit nach Entfernung des Aethers mit Wasser versetzt und gekocht, dadurch musste die Zersetzung des Benzoylchlorides eintreten. Hierauf wurde destilliert und beim Erkalten des Destillates schieden sich weisse Nadeln in demselben ab. Diese wurden aus heissem Wasser umkrystallisiert und zeigten dann den Schmelzpunkt der Benzoësäure 120°, ebenso wie sie mit grosser Leichtigkeit sublimierten.

Es ist nun die Möglichkeit und Wahrscheinlichkeit vorhanden gewesen, dass sich analog wie beim Chloroform, auch hier Isonitril gebildet hatte, dasselbe aber durch die viele vorhandene freie Salzsäure sofort eine Verseifung erlitten hat. Erst nach oftmals wiederholten Versuchen, durch Destillation die Ameisensäure nachzuweisen, die sich bei einer Zersetzung des etwa vorhanden gewesenen Phenylcarbylamins gebildet haben musste, gelang es, bei 100° eine geringe Menge einer Flüssigkeit zu destillieren, die ganz deutlich die charakteristischen Ameisensäure-Reaktionen lieferte. Es gelang indess, wie gesagt, nicht, diese Ameisensäure in der nötigen Quantität zu bekommen, um daraus das Bleisalz und hieraus wieder freie, reine Ameisensäure darstellen zu können. Dagegen gelang es, nicht mit allzu grosser Schwierigkeit, durch diese fraktionierte Destillation so viel Anilin zu erhalten, dass es in zweifelloser Weise identifiziert werden konnte. Dieses Anilin durfte sowohl von der Zersetzung des Phenylisonitrils herrühren, als auch wird es während der Hauptreaktion selbst entstanden sein.

So wurde denn bei der Einwirkung von Chloral auf Phenylhydrazin die Entstehung nachfolgender Körper nachgewiesen:

1) Salzsaures Phenylhydrazin
2) Benzoylchlorid
3) Isonitril
4) Anilin
5) Stickstoff. (Derselbe wurde während der Reaktion aufgefangen, war aber, weil fortwäh-

rend in ätherischer Lösung gearbeitet werden musste, immer mit sehr viel verdampftem Aether vermischt.)

Es lässt sich diese Reaktion also folgendermassen versinnbildlichen:

$$4\ C_6H_8N_2 + CCl_3COH = C_6H_8N_2HCl + C_6H_5COCl + C_6H_5NC + C_6H_5NH_2 + NH_4Cl + N_2 + NH_3.$$

Optische und krystallographische Bestimmung der halogenwasserstoffsauren Phenylhydrazine.

1) Salzsaures Phenylhydrazin.

Zuerst wurde versucht, die Krystalle des salzsauren Phenylhydrazins mit Wasser zu präparieren behufs krystallographischer Untersuchung. Allein dieselben lösten sich hierin sehr rasch und es hinterblieb eine amorphe Masse. Ein Versuch mit Wasser, das geringe Spuren Salzsäure enthielt, führte ebensowenig zu einem Resultate, da die Krystalle hiedurch undurchsichtig wurden. Es mussten dieselben deshalb in frisch bereitetem Zustande in Oel präpariert werden.

Diese Krystalle stellten sich dar als teils schmälere, teils breitere faserartige Körper, welche Zwillinge bildeten, wobei die Zwillingsebene parallel war der Hauptverlängerung der Krystalle. Dieselben krystallisierten im monoklinen System. Die Zwillinge zeigten nach beiden Seiten symmetrische Auslöschung, deren Winkel für jede Tafel 31^0 betrug.

Der mittlere Brechungsindex war gleich demjenigen des Oeles, in dem die Krystalle präpariert waren. Der Wert der maximalen Doppelbrechung lag im Grün vierten Grades. Die Längszone war in den schmäleren

Tafeln negativ, in den breiteren dagegen positiv. Eine Bissektrix zeigte sich bei den breiten Tafeln und gab ein sehr schönes Achsenbild von negativem Charakter.

Aehnliche Resultate wie die Krystalle des salzsauren Phenylhydrazins lieferten diejenigen des

2) Bromwasserstoffsauren Phenylhydrazins.

Dieselben wurden ebenfalls mit Oel präpariert, da sie mit Aether undurchsichtig wurden. Sie traten in Tafeln und Leisten auf, welch' Letztere pinselförmig an einander geklebt waren. Auch das bromwasserstoffsaure Phenylhydrazin krystallisiert im monoklinen System, und zeigt eine Auslöschung von 33°. Der mittlere Brechungsindex liegt zwischen 1,50 und 1,55. Auch hier sind Zwillinge zu konstatieren, deren Zwillingsebene parallel ist der Verlängerung der Leisten. Die dünnen faserartigen Krystalle sind in ihrer Verlängerung positiv.

3) Jodwasserstoffsaures Phenylhydrazin.

Diese Krystalle wiesen die nämlichen Eigenschaften auf wie die eben beschriebenen Körper. Sie krystallisieren ebenfalls im monoklinen System, zeigen auch Zwillinge, sowie einen mittleren Brechungsindex zwischen 1,50 und 1,55 und der Wert der maximalen Doppelbrechung liegt auch hier im Grün vierten Grades. Die Ebene der Axen bildet mit der Verlängerung der Tafeln einen Winkel von 40°. Die Richtung der geraden Auslöschung stellt die optische Normale dar.

Betrachtet man nun die optischen und krystallographischen Eigenschaften der drei erwähnten und beschriebenen Körper, so findet man, dass dieselben hierin eine grosse Analogie aufweisen. Alle drei krystallisieren im monoklinen System, alle drei zeigen leisten- und tafelförmige Formen und Zwillinge vom nämlichen Charakter. Die Constanten, welche wir fernerhin feststellten, sind bei den dreien nicht sehr verschieden, ihre Zonen haben denselben Wert, die nämlichen Bissektrices liegen auf denselben Seiten, und sie zeigen die nämlichen Eigenschaften der Doppelbrechung.

Leider mussten wir diese Studien sehr rasch und deshalb nicht eindringlich genug vornehmen, da es nicht möglich ist zu gleicher Zeit im chemischen und mineralogischen Laboratorium zu arbeiten, aber wir glauben dennoch, dass es nicht ohne Wert war, die Aufmerksamkeit auf diese frappanten Analogien gelenkt zu haben.

Diese optischen und krystallographischen Bestimmungen wurden in dem unter der Leitung des Herrn Professor Henri Golliez stehenden mineralogischen Laboratorium der Universität Lausanne ausgeführt und es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Henri Golliez, meinem verehrten Lehrer, auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir hiebei hat zu teil werden lassen.

Einwirkung der Hydrate halogensubstituierter Aldehyde auf salzsaures Phenylhydrazin.

In Professor Victor Meyer's Laboratorium hat E. Naegeli[1]) durch eingehende Untersuchungen nachgewiesen, dass Aldehyde und Ketone der verschiedensten Reihen durch Hydroxylamin glatt in Isonitrosokörper verwandelt werden, während viele andere organische Verbindungen auf Hydroxylamin nicht reagieren. Dadurch lässt sich Hydroxylamin als ein allgemeines und sehr bequemes Reaktiv benützen, um zu entscheiden, ob in Körpern, die Kohlenstoff, Wasserstoff und ein Atom Sauerstoff enthalten die Gruppe $=C=O$ oder eine andere, wie

$$O\!<\!\begin{matrix}C\equiv\\ C\equiv\end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix}C=\\ |\\ C=\end{matrix}\!>\!O \quad \text{enthalten sind.}$$

Um nun durch das Ausbleiben einer Reaktion beim Behandeln eines Körpers mit Hydroxylamin sicher schliessen zu können, dass er keine Aldehyd- oder Ketongruppe enthält, und umgekehrt die Bildung eines Isonitrosokörpers als Beweis der Anwesenheit von Aceton- oder Aldehydcarbonyl benutzen zu können, wurde von E. Naegeli eine grössere Anzahl Körper der verschiedensten Gruppen, deren Konstitution bekannt ist, in dieser Weise geprüft, und es bestätigte sich hiebei in der That immer die Regel. Alle von Naegeli

[1]) Berl. Ber. 16,494.

geprüften Ketone z. B. gaben Ketoxinne, die Körper aber mit den Gruppen

$$\equiv C\text{-}OH,\ O\!<\!\begin{matrix} C\equiv \\ C\equiv \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} :=C \\ =C \end{matrix}\!>\!O$$

erwiesen sich gerade wie Alkohol, Aether, Aethylenoxyd unwirksam gegen Hydroxylamin. Es wurde nur der Sauerstoff der Karbonylgruppe durch die Gruppe $=N\text{-}OH$ ersetzt, die doppelte Bindung aber blieb unangegriffen.

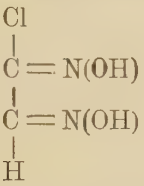
Naegeli liess u. A. Chloral auf Hydroxylamin einwirken. Wegen des Chlorreichtums der Substanz, der leicht zu Nebenreaktionen führt, ging diese Einwirkung nicht so glatt vor sich. Er erhielt einen Körper von der Zusammensetzung $C_2H_3O_2N_2Cl$. Die Ausbeute war aber so gering, dass diese Verbindung nicht näher untersucht wurde.

A. Hantzsch[1]) fand nun eine andere, vorteilhaftere Methode das Einwirkungsprodukt von Chloralhydrat auf Hydroxylamin darzustellen und es gelang ihm, zu konstatieren, dass sich, wenn man 1 Molekül Chloralhydrat zu der Lösung von $1^1/_2$ Molekül Soda und 3 Molekülen Hydroxylamin brachte und dieses Gemisch 4 Stunden stehen liess, bei genügender Konzentration der Lösung zuerst ein Additionsprodukt von Chloralhydrat und Hydroxylamin bildete, das Chloral-Hydroxylamin, von der Formel

$$CCl_3CH\!<\!\begin{matrix} OH \\ NH(OH). \end{matrix}$$ [2])

[1]) Berl. Ber. 25,705.
[2]) Berl. Ber. 25,701.

Machte man nun dieses Chloralhydroxylamin unter Eiskühlung durch Zusatz von etwas mehr als 4 Mol. Natron alkalisch, so scheidet sich unter Gelbfärbung stets eine Menge Chloroform ab. Säuert man wieder in der Kältemischung mit Schwefelsäure an, so fällt ein dicker Krystallbrei aus, das auch bereits von Naegeli[1]) dargestellte Monochlorsubstitutionsprodukt des Glyoxims, eines von Victor Meyer und Max Wittenberg[2]) durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Glyoxal aufgefundenen Körpers. Dieses Chlorglyoxim besitzt die folgende Constitutionsformel:



Es vereinigte sich also bei dieser Reaktion zuerst eine der beiden am Chloralhydrat sitzenden Hydroxylgruppen mit einem Wasserstoff des Hydroxylamins zu Wasser, welches durch das Zusammentreten je eines Moleküles Chloralhydrates und Hydroxylamins eliminiert wurde. Darauf ging die Reaktion weiter und es griff nun ein Molekül Hydroxylamin auch in die Trichlormethan-Gruppe des Chorals ein, um zwei Atome Chlor hier zu eliminiren.

Schon Victor Meyer hatte[3]) in seiner Untersuchung über die chemische Natur des Chloralhydrates die Ansicht ausgesprochen, dass dasselbe zu den da-

[1]) Ber. 16,494.
[2]) Ber. 16,500.
[3]) Ber. 3,445.

mals äusserst spärlichen Ausnahmen gehören dürfte von der Regel, dass zwei (OH) nicht an demselben Kohlenstoffatom hängen können, ohne sofort Anhydrid-Bildung einzugehen. Es ist aber seitdem durch mannigfaltige Untersuchungen nachgewiesen worden, dass 2 Hydroxyle sich an 1 C-Atom lagern können, wenn das benachbarte C-Atom z. B. mit negativen Elementen verbunden ist, wie es beim Chloral der Fall ist, oder wenn der Wasserstoff der Hydroxyl-Gruppe durch Alkyle oder Acidyle ersetzt ist wie in den Acetalen etc.

Der Zweck der nachfolgenden Untersuchungen ist nun, zu beweisen, dass das Phenylhydrazin, analog dem Hydroxylamin bei gechlorten Aldehydhydraten nicht mit der C=OH Gruppe des Aldehydes reagiert, sondern

1) auch mit der Hydroxylgruppe des Hydrates,
2) dass dasselbe in den gechlorten Kern der Aldehyde eingreift.

Zu diesem Zwecke wurde in erster Linie die

Einwirkung des Chloralhydrates auf salzsaures Phenylhydrazin

studiert.

1,25 g salzsaures Phenylhydrazin wurden in wenig Wasser gelöst und 1 g einer wässrigen Lösung von Chloralhydrat hinzugegossen. Sofort entstand eine gelbbraune Emulsion, die sich aber in der Kälte nur sehr langsam vermehrte. Erhitzte man dagegen, so färbte sich diese Emulsion immer dunkler und es ent-

stand unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure ein schwarzbraunes Harz das sich an der Oberfläche des Gefässes, in dem die Reaktion ausgeführt wurde, in immer zunehmender Menge abschied. Dasselbe wurde abfiltriert und mehrmals mit destilliertem Wasser ausgekocht. Nahm man dasselbe aus dem heissen Wasser in dem es weich und breiig war, heraus, so erstarrte es nach kurzer Zeit vollständig an der Luft. Beim Zerkleinern desselben im Mörser entwickelte es noch immer ziemliche Mengen von Salzsäure. Nachdem es vier bis fünf Mal mit heissem Wasser ausgekocht und hiedurch alle bei der Reaktion entwickelte Salzsäure entfernt war, machte sich der Schluss der Reaktion dadurch geltend, dass aus dem vorher schmutzigbraunen, an der Oberfläche des Wassers schwimmenden Harze, ein schöner rotbrauner Niederschlag wurde, der sich rasch zu Boden setzte.

Derselbe löste sich leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig, schwerer in Ligroin und Benzol, war dagegen unlöslich in kaltem und heissem Wasser, sowie in Aether.

Es wurde versucht, denselben krystallinisch zu erhalten, aus allen seinen Lösungsmitteln erhielt man ihn aber als vollständig amorphen Körper.

Aus seiner Lösung in Chloroform fiel dieser Körper mit Aether in gelbroter Farbe aus, löste man ihn aber in Alkohol oder Eisessig und goss Wasser hinzu, dem man vorher nur einige Tropfen Salzsäure beigefügt hatte, so erhielt man ihn in schön orangefarbenen Flocken.

Bei dem Versuche, den Schmelzpunkt des Körpers zu bestimmen, bräunte sich derselbe bei 140°, um bei 145° völlig zu verkohlen.

Es wurde nun zuerst eine qualitative Analyse dieses Körpers ausgeführt, indem derselbe zuerst auf Stickstoff geprüft wurde. Zu diesem Behufe mischte man in einem Reagenzröhrchen die Substanz mit etwas metallischem Natrium. Es bildete sich hiebei bei allenfallsiger Anwesenheit von Stickstoff Cyannatrium. Dasselbe wurde vorsichtig in Wasser gelöst, abfiltriert vom etwa verkohlten Rückstand, und zum Filtrate etwas eisenoxydhaltige Eisenvitriollösung gegossen, hierauf einige Tropfen Kalilauge zugefügt, erwärmt und dann mit Salzsäure im Ueberschusse versetzt. Es entstand sofort ein blauer Niederschlag, indem sich infolge der Anwesenheit von Stickstoff, Berliner-Blau bildete.

Die Anwesenheit von Chlor in der Substanz wurde auf qualitativem Wege folgendermassen konstatiert: An einem Platindrahtöhr wurde etwas Kupferoxyd befestigt und ausgeglüht bis die Flamme farblos erschien. Hierauf wurde zu diesem Kupferoxyd ein wenig Substanz gebracht und in der nichtleuchtenden Flamme erhitzt; diese färbte sich dann durch das Vorhandensein von Chlor in der Substanz intensiv grünlichblau.

Nachdem so die qualitative Analyse dieses Körpers ergeben hatte, dass derselbe ausser aus Kohlenstoff und Wasserstoff auch noch aus Stickstoff und Chlor bestand, konnte die quantitative Analyse desselben unternommen werden. Das Resultat derselben war zufrieden-

stellender bei der Anwendung von Bleichromat unter Vorlage einer Silber- und reduzierten Kupferspirale, als wenn mit Kupferoxyd und diesen beiden Spiralen verbrannt wurde.

I. 0,2173 g Subst. ergaben 0,5063 g CO_2 u. 0,0980 g H_2O.
II. 0,1490 g „ „ 0,3476 g CO_2 u. 0,0659 g H_2O.
0,2382 g „ „ 0,0666 g AgCl
0,1065 g „ „ 18,0 ccm N bei 14° C und 727° Barometerstand.
0,1220 g „ „ 21,2 ccm N bei 16° C und 705° Barometerstand.

Berechnet für $C_{28}H_{26}N_7ClO_2$			Gefunden:	
			I.	II.
C_{28}	= 336 =	63,69%	63,59%	63,62%
H_{26}	= 26 =	4,93%	5,02%	4,88%
N_7	= 98 =	18,56%	18,93%	18,76%
Cl	= 35,5 =	6,73%	6,91%	
O_2	= 32			
	527,5			

Diese Reaktion verläuft folgendermassen:

$$4\ C_6H_8N_2HCl + 2\ C_2Cl_3OH(H_2O) = C_{28}H_{26}N_7ClO_2 + NH_4Cl + 8\ HCl + 2\ H_2O.$$

Zur weiteren Erforschung des Körpers wurden folgende Derivate desselben hergestellt.

Acetyl-Derivat.

$C_{28}H_{24}N_7ClO_2(C_2H_3O)_2$

Um dasselbe zu erhalten, wurde die Substanz am Rückflusskühler mit Acetylchlorid ungefähr eine Stunde lang erhitzt. Es entwickelten sich hiebei nur geringe Mengen von Salzsäure. Beim Eingiessen des Reaktions-Produktes in Wasser fiel ein gelber Körper aus, der dem Ausgangsprodukt sehr ähnlich sah. Derselbe löste sich leicht in Eisessig, aus dem er mit Wasser in gelben Flocken ausfiel. Nachdem er so einige Male in Eisessig gelöst und mit Wasser ausgefällt war, wurde er zuerst im Vacuum über Schwefelsäure, sodann bei 60° im Trockenschrank getrocknet, stellte sich aber dann bei der Analyse wirklich als der unveränderte Ausgangskörper heraus.

0,1801 g Substanz gaben 0,4196 g CO_2 u. 0,0820 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{26}N_7ClO_2$	Gefunden:
C = 63,69%	63,53%
H = 4,93%	5,05%

Nachdem also der erste Versuch, ein Acetyl-Derivat zu erhalten, misslungen war, wurde ein zweiter unternommen. Die Substanz (5 g) wurde mit etwa der doppelten Menge entwässerten Natriumacetates zerrieben, und dann so viel Essigsäureanhydrid hinzugegeben, bis die Masse eben flüssig wurde. Das Ganze wurde dann am Rückflusskühler $^3/_4$ Stunden lang zum Sieden erhitzt. Beim Eingiessen der braunen Reaktionsmasse in Wasser schied sich hier ein braunes Oel ab. Dasselbe wurde zur Entfernung der überschüssigen Essig-

säure und des noch vorhandenen essigsauren Natriums öfters mit Wasser dekantiert. Dasselbe erstarrte dann alsbald und wurde wieder in Eisessig, in dem es sich in roter Farbe löste, gelöst und mit Wasser ausgefällt, wobei man das Acetyl-Derivat in graubraunen Flocken erhielt. Letztgenannte Prozedur wurde zur völligen Reinigung des Derivates fünf Mal wiederholt, da das vorhandene Natriumacetat sich nur sehr schwer entfernen liess. Die graubraunen Flocken wurden zuletzt mit warmem Wasser ausgewaschen, bis zum Verschwinden der sauren Reaktion im Filtrat, und dann zuerst im Vacuum über Schwefelsäure hierauf bei 60° im Thermostaten getrocknet.

Versuche, das Acetyl-Derivat aus Aether oder Eisessig krystallisiert zu erhalten, scheiterten.

Die Elementaranalyse dieses Körpers ergab Folgendes:

0,2123 g Subst. lieferten 0,4876 g CO_2 u. 0,0924 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{24}N_7ClO_2(C_2H_3O)_2$:	Gefunden:
C = 62,83%	62,63%
H = 4,91%	4,84%

Eine dritte Methode, das Acetyl-Derivat zu gewinnen war folgende: 5 g Silbersalz, dessen Herstellung weiter unten erwähnt werden wird, wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetylchlorid am Rückflusskühler gekocht. Nach etwa ¾ Stunden war alles Silber als Chlorsilber abgeschieden und es resultierte eine rotbraune Flüssigkeit, welche, in Wasser gegossen, das Acetyl-Derivat in braunen Flocken ausschied.

Dasselbe hat vor dem auf die vorige Methode dargestellten Derivat den Vorteil voraus, dass es nicht so schwer zu reinigen war, als letzteres, da es kein Natriumacetat und sonstige Körper enthielt, welche seine Reinheit beeinträchtigen konnten. Dasselbe wurde zweimal in Eisessig gelöst, mit Wasser wieder ausgefällt und gab folgende Elementaranalyse:

0,1523 g Subst. lieferten 0,3502 g CO_2 u. 0,0698 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{24}N_7ClO_2(C_2H_3O)_2$:	Gefunden:
C = 62,83%	62,69%
H = 4,91%	5,08%

Benzoyl-Derivat I.

$C_{28}H_{24}N_7ClO_2(C_7H_5O)_2$.

Um das Benzoyl-Derivat zu erhalten wurden 5 g Substanz mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid am Rückflusskühler erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entwich. Die Flüssigkeit färbte sich hiebei dunkelbraun und beim Eingiessen in Wasser schied sich ein dunkles Oel ab. Dasselbe wurde zur Zersetzung des noch vorhandenen Benzoylchlorids sowie zur gleichzeitigen Lösung der sich infolgedessen bildenden Benzoësäure mit einer verdünnten Ammoniaklösung auf dem Wasserbade digeriert. Das Oel nahm dadurch eine hellbraune Farbe an und erstarrte.

Das Derivat löste sich in Eisessig, Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und Benzol, war unlöslich in Wasser.

Versuche, dasselbe aus einem der genannten Lösungsmittel krystallisiert zu erhalten, waren erfolglos.

Der Körper wurde zu wiederholten Malen in Eisessig gelöst und hieraus mit Wasser wieder ausgefällt. Man erhielt ihn so in hellbraunen Flocken.

Die Analyse desselben ergab folgendes Resultat:

0,0401 g Subst. lieferten 0,1011 g CO_2 u. 0,0175 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{24}N_7ClO_2(C_7H_5O)_2$:	Gefunden:
C = 68,57%	68,75%
H = 4,62%	4,84%

Benzoyl-Derivat II.

$C_{28}H_{20}N_7ClO_2(C_7H_5O)_6$.

5 g Substanz wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid, diesmal unter Druck, erhitzt, indem am oberen Ende des Rückflusskühlers vermittelst einer in Quecksilber tauchenden Glasröhre ein Verschluss angebracht war. Nachdem keine Salzsäure-Entwicklung mehr zu bemerken war, was nach ungefähr ½ Stunde der Fall gewesen, wurde die etwas dunkler als das erste Mal gefärbte Flüssigkeit in Wasser gegossen, es schied sich sofort ein braunes Oel ab, das nach wiederholtem Digerieren mit verdünntem Ammoniak zu einer hellbraunen Masse erstarrte. Dieselbe wurde in Eisessig gelöst und fiel aus dieser Lösung mit Wasser in graubraunen Flocken

aus. Nachdem diese so einige Male gereinigt war, erwies sich durch die Analyse, dass diesmal, nicht wie das vorige Mal nur zwei, sondern sechs Benzoyl-Reste eingetreten waren.

0,2130 g Subst. gaben 0,5688 g CO_2 und 0,0855 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{20}N_7ClO_2(C_7H_5O)_6$:	Gefunden:
C = 72,98%	72,83%
H = 4,34%	4,46%

Silber-Salz.

$C_{28}H_{24}Ag_2N_7ClO_2$.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die alkoholische Lösung der Substanz mit einer alkoholischen Silbernitratlösung versetzt. Sofort entstand, schon bei Zimmertemperatur, ein hellbrauner Niederschlag.

Derselbe war unlöslich in Alkohol, wurde deshalb mit diesem öfters ausgewaschen, hierauf im Vacuum über Schwefelsäure unter Lichtabschluss getrocknet.

Die Analyse desselben wurde so ausgeführt, dass eine bestimmte, in einem Tiegel abgewogene Menge dieses Silbersalzes so lange geglüht wurde, bis der Inhalt des Tiegels weiss war, völlig die Farbe des metallischen Silbers hatte, und constantes Gewicht zeigte.

0,0522 g Substanz gaben 0,0151 g Ag.

Berechnet für $C_{28}H_{24}Ag_2N_7ClO_2$:	Gefunden:
Ag_2 = 29,15%	28,93%

Aethyl-Aether.

$C_{28}H_{21}N_7ClO_2(C_2H_5)_2$.

5 g Silbersalz wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodäthyl versetzt, das Ganze mit etwas Aethyl-Alkohol verdünnt, hierauf in ein Rohr geschlossen. Es erwies sich nämlich als praktischer die Aether im geschlossenen Rohre herzustellen, da auf diese Art und Weise die Ausbeute bedeutend grösser war, als wenn man diese Synthesen am Rückflusskühler ausführte.

Das Gemenge des Silbersalzes, Jodäthyls und Alkohols wurde im geschlossenen Rohre während einer Stunde auf 100° erhitzt. Hierbei ging eine völlige Zersetzung des Silbersalzes vor sich. Goss man den Inhalt der Röhre in ein wenig Wasser, so schied sich der Aethyläther in hellgelben Flocken aus. Dieselben wurden zur Reinigung öfters in Alkohol gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt.

Es wurde versucht diesen Aether aus Alkohol krystallisiert zu erhalten, jedoch ohne Erfolg.

Nachdem dieses Derivat nun im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet war, ergab seine Analyse folgendes Resultat:

0,049 g Subst. lieferten 0,1186 g CO_2 und 0,025 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{21}N_7ClO_2(C_2H_5)_2$	Gefunden:
C = 65,79%	66,00%
H = 5,83%	5,67%

Propyl-Aether

$C_{28}H_{24}N_7ClO_2(C_3H_7)_2$.

5 g Silbersalz wurden mit Propyljodid und Propylalkohol während 1 Stunde im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt. Beim vorsichtigen Hinzugiessen von Wasser zu der resultierenden, den Propyläther enthaltenden Flüssigkeit, schied sich derselbe in gelben Flocken aus. Er wurde mehrmals in Propylalkohol gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt. Nach dem Trocknen bei 60° im Trockenschrank ergab die Verbrennung folgendes Ergebnis:

0,1270 g Subst. lieferten 0,3101 g CO_2 u. 0,072 g H_2O

Berechnet für $C_{28}H_{24}N_7ClO_2(C_3H_7)_2$	Gefunden:
C = 66,77%	66,60%
H = 6,22%	6,30%

Versuch mit Phosphorpentachlorid.

$C_{28}H_{24}N_7Cl_3$.

5 g Substanz wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid im Chlorcalciumbad mehrere Stunden lang auf 110° erhitzt. Der im Chlorcalciumbad befindliche Kolben war mit einem Steigrohr versehen. Es resultierte eine braune Schmelze. Dieselbe wurde zur Entfernung des Phosphoroxychlorids mit Wasser gekocht. Letzteres ging hiedurch in Wasser lösliche Phosphorsäure und Salzsäure über.

Hiebei färbte sich die erhaltene Schmelze hellbraun. Dieselbe löste sich leicht in Eisessig und fiel aus dieser Lösung mit Wasser in grauen Flocken wieder aus. Nachdem dieselbe auf letztgenannte Weise öfters behandelt war, wurde sie im Trockenschrank bei 60° getrocknet und analysiert.

0,1300 g Subst. gaben 0,2832 g CO_2 u. 0,0515 g H_2O.
0,1250 g „ „ 0,0939 g AgCl

Berechnet für $C_{28}H_{24}N_7Cl_3$	Gefunden:
C = 59,57%	59,40%
H = 4,25%	4,40%
Cl = 18,79%	18,60%

Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure.

$C_6H_2(NO_2)_3OH$.

In konzentrierter Salpetersäure löste sich die Substanz nach längerem Kochen. Beim Eindampfen dieser Lösung bis fast zur Trockene schieden sich gelbe Krystalle aus. Dieselben wurden in Aether gelöst und krystallisierten hieraus in den typischen Pikrinsäure-Krystallen. Mit Cyankalium gekocht lieferten dieselben Kaliumisopurpurat. Schmelzpunkt 122°.

Mit Kalilauge

in alkoholischer Lösung gekocht, machte sich aus der Substanz zuerst ein intensiver Ammoniakgeruch bemerkbar, dem beim Fortsetzen des Kochens ein nicht minder starker Geruch nach Isonitril folgte.

Mit Zinkstaub

geglüht lieferte dieser Körper ebenfalls Isonitril- und hierauf Ammoniak-Geruch, sodann schied sich ein Oel aus. Dasselbe wurde in Wasser gelöst und gab mit Chlorkalklösung die charakteristische purpurviolette Färbung, ein Beweis, dass dieses Oel nichts Anderes war, wie Anilin.

Bromalhydrat und salzsaures Phenylhydrazin.

2 Moleküle Bromalhydrat wurden in wenig Wasser gelöst und zu einer ebenfalls wässrigen Lösung von 4 Molekülen salzsaurem Phenylhydrazin gegossen. Zuerst scheidet sich hiebei ein gelbes Oel ab, das sich beim Erhitzen unter Bromwasserstoffsäure-Entwickelung braun färbt. Beim weiteren Erwärmen scheidet sich sodann ein braunes Harz ab, das aber bei fortgesetztem Kochen in einen hellbraunen Niederschlag übergeht. Derselbe löst sich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, schwerer in Aether, Benzol, Ligroin und Neolin. Er wurde durch öfteres Auflösen in Eisessig und Ausfällen mit Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure beigemengt waren, gereinigt. Man erhielt ihn so in hellgelben Flocken.

Ein Versuch, ihn aus seinen Lösungsmitteln krystallisiert zu erhalten, blieb erfolglos.

Die Analyse desselben ergab Folgendes:

0,1015 g Substanz gaben 0,2184 g CO_2 u. 0,0417 g H_2O
0,3729 g „ „ 0,1231 g AgBr.

I. 0,1351 g Subst. lieferten 21,2 ccm N bei 17° C und 708° Barometerstand.

II. 0,2123 g „ „ 3,3 ccm N bei 14° C und 720° Barometerstand.

Berechnet für $C_{28}H_{26}N_7BrO_2$:	Gefunden:
C = 58,74%	58,68%
H = 4,54%	4,57%
Br = 13,98%	14,01%
N = 17,13% . . . . . I.: 17,32%	II.: 17,31%

Die Reaktion verläuft in folgendem Sinne:

$$4\ C_6H_8N_2CHCl + 2\ C_2Br_3OH(H_2O) = C_{28}H_{26}N_7BrO_2 + NH_4Br + 4\ HBr + 4\ HCl + 2\ H_2O.$$

Acetyl-Derivat.

$C_{28}H_{24}N_7BrO_2(C_2H_3O)_2$

Um das Acetyl-Derivat zu erhalten, wurde zu 5 g Substanz so viel Essigsäureanhydrid gegossen, bis die Masse eben flüssig wurde, nachdem die Substanz vorher mit etwa 10 g entwässertem essigsauren Natron zusammengemischt war. Nach einstündigem Kochen wurde die Reaktionsmasse in Wasser gegossen, in dem sie sich als brauner Niederschlag abschied. Derselbe wurde fünf Mal in Eisessig gelöst und mit Wasser wieder

ausgefällt. Man bekam so das Acetyl-Derivat in hellbraunen Flocken, wobei es unmöglich war, letztere auf irgend eine Weise krystallisiert zu erhalten.

0,1502 g Substanz gaben 0,3222 g CO_2 u. 0,0645 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{24}N_7BrO_2(C_2H_3O)_2$:	Gefunden:
C = 58,54%	58,50%
H = 4,57%	4,77%

Benzoyl-Derivat.

$C_{28}H_{20}N_7BrO_2(C_7H_5O)_6$.

5 g Substanz wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid am Rückflusskühler so lange gekocht, bis sich keine Salzsäure-Entwicklung mehr bemerkbar machte. Die Masse wurde hierauf in Wasser gegossen, und des Oefteren mit ammoniakhaltigem Wasser digeriert. Hierauf wurde sie in Eisessig gelöst und mit Wasser hieraus wieder ausgefällt. Nachdem sie so dreimal gereinigt war, wurde sie im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und resultierte dann in Form von hellbraunen Flocken.

0,1658 g Subst. gaben 0,4258 g CO_2 und 0,0639 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{20}N_7BrO_2(C_7H_5O)_6$:	Gefunden:
C = 70,23%	70,03%
H = 4,18%	4,30%

Silber-Salz.

$C_{28}H_{21}N_7BrO_2Ag_2$

Dasselbe wurde dargestellt, indem zur alkoholischen Lösung der Substanz eine alkoholische Silbernitratlösung gegossen wurde. Es fiel hiebei sofort das Silbersalz in braunen Flocken aus, die sich beim Stehen noch vermehrten. Nach dem Auswaschen und Trocknen ergab die Analyse:

0,0834 g Silbersalz gaben 0,0227 g Ag.

Berechnet für $C_{28}H_{21}N_7BrO_2Ag_2$:	Gefunden:
$Ag_2 = 27{,}48\%$	27,28%

Aethyl-Aether.

$C_{28}H_{24}N_7BrO_2(C_2H_5)_2$.

Zur Darstellung des Aethyl-Aethers wurden 5 g Silbersalz mit Jodäthyl und Alkohol im geschlossenen Rohre eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Beim Eingiessen der Reaktionsflüssigkeit in Wasser schied sich der Aethyläther in gelben Flocken aus. Derselbe wurde durch oftmaliges Auflösen in Alkohol und Ausfällen in Wasser gereinigt.

Die Elementaranalyse desselben lieferte folgendes Resultat:

0,0433 g Subst. ergaben 0,0971 g CO_2 u. 0,0220 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{21}N_7BrO_2(C_2H_5)_2$:	Gefunden:
$C = 61{,}15\%$	61,16%
$H = 5{,}41\%$	5,64%

Propyl-Aether.

$C_{28}H_{24}N_7BrO_2(C_3H_7)_2$.

5 g Silbersalz wurden mit Propyljodid und Propylalkohol im geschlossenen Rohre 1 Stunde lang auf 100° erhitzt. Der Inhalt der Röhre wurde sodann in wenig Wasser filtriert. Hiebei fiel der Propyläther in gelben Flocken aus. Dessen Reinigung geschah durch Auflösen desselben in Propylalkohol und Ausfällen mit Wasser. Diese Manipulation wurde drei Mal wiederholt. Nachdem dieser Aether im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet war, gab seine Verbrennung folgenden Aufschluss über seine Zusammensetzung:

0,123 g Subst. ergaben 0,2796 g CO_2 u. 0,0664 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{24}N_7BrO_2(C_3H_7)_2$:	Gefunden:
C = 62,19%	61,99%
H = 5,95%	6,00%

Versuch mit Phosphorpentachlorid.

$C_{28}H_{24}BrN_7Cl_2$.

5 g Substanz wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid am Steigrohr im Chlorcalciumbad auf 110° erhitzt. Man erhielt eine braune Schmelze, die mit Wasser gekocht, hellgrau wurde. Dieselbe löste sich in Eisessig und fiel mit Wasser in braunen Flocken aus. Nachdem sie so gereinigt war, wurde sie bei 60° im Trockenschranke getrocknet. Ein Versuch, dieses Produkt krystallisiert zu erhalten, scheiterte.

Seine Elementaranalyse gab folgendes Resultat:

0,201 g Subst. lieferten 0,4054 g CO_2 u. 0,0724 g H_2O.
0,1258 g „ „ 0,0969 g AgBr + AgCl.
Davon ab 13,13% Br = 0,0388 g AgBr.

0,0581 g AgCl.

Berechnet für $C_{28}H_{24}N_7BrCl_2$	Gefunden:
C = 55,17%	55,00%
H = 3,94%	4,00%
Cl = 11,65%	11,45%
Br = 13,13	13,13%

Mit concentrierter Salpetersäure

$C_6H_2(NO_2)_3OH$

gekocht löste sich die Substanz vollständig und hinterliess beim Einengen derselben auf dem Wasserbade eine gelbe Krystallmasse, die sowohl die Isopurpursäure-Reaktion gab, als auch den Schmelzpunkt 122° zeigte, also nichts anderes als Pikrinsäure war.

Mit Kalilauge

gekocht, gab die Substanz zuerst einen deutlichen Ammoniakgeruch und dann einen nicht minder intensiven Isonitrilgeruch.

Einwirkung von Butylchloralhydrat auf salzsaures Phenylhydrazin.

Nachdem zwei Moleküle salzsaures Phenylhydrazin in Wasser gelöst waren wurden sie zu einer wässrigen Lösung von 1 Moleküle Butylchloralhydrat gegossen, und Beides kurze Zeit erwärmt. Zuerst entstand ein orangegelbes Oel und es begann sich ein roter Körper langsam abzuscheiden. Unterbrach man hier die Reaktion durch rasches Abkühlen der Flüssigkeit und zog dieselbe sodann mit Aether aus, so löste sich sowohl das gelbe Oel, wie der rote Körper in dem Aether, der hiebei eine rote Färbung annahm.

Diese ätherische Lösung hat nun die merkwürdige Eigenschaft, dass dieselbe, wenn man sie auf einem Uhrglase der langsamen Verdunstung überlässt, alle Farben des Spektrums von Rot bis Violett zeigt, und dass diese Farben selbst der Reihe nach auf dem Uhrglase fixiert bleiben. Allein lässt man die ätherische Lösung einige Zeit — selbst unter Luft-Abschluss — stehen, so geht die unterbrochene Reaktion ganz von selbst weiter, es entwickeln sich starke Ströme von Salzsäure und es scheidet sich ein rotbrauner Körper aus, der nicht mehr in Aether löslich ist, und im Uebrigen auch die obenerwähnten Eigenschaften völlig verloren hat.

Um nun die Reaktion zu Ende zu führen und einen einheitlichen Körper zu erhalten, wurde die Lösung von 2 Mol. salzsaurem Phenylhydrazin und einem Mol. Butylchloralhydrat längere Zeit gekocht bis sich ein

blaugrünes Harz abschied, was nach starker Entwickelung von Salzsäure geschah.

Dieses Harz löste sich leicht in Alkohol, Eisessig, Phenol, schwerer in Benzol, Neolin und Ligroin, war dagegen fast unlöslich in Aether. Es fiel aus seiner Lösung in Alkohol oder Eisessig beim Hinzufügen von Wasser, in dem dasselbe nicht löslich ist, in braunen Flocken aus. Dieselben wurden zuerst im Vacuum über Schwefelsäure, dann bei 60° im Thermostaten getrocknet.

Analyse:

0,165 g Subst. ergaben 0,3849 g CO_2 u. 0,0741 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_3ClO$	Gefunden:	
	I.	II.
C = 63,68%	63,57%	63,52%
H = 5,30%	4,99%	5,45%

bei II ergaben

0,1739 g Substanz 0,4050 g CO_2 und 0,0853 g H_2O.

Zur Cl-Bestimmung wurden 0,177 g Substanz angewandt und ergaben 0,0848 g AgCl, d. i.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_3ClO$	Gefunden
Cl = 11,77%	11,85%

Es lieferten:

0,1424 g Substanz 16,9 ccm N bei einem Barometerstand von 713,7° C u. einer Temperatur von 15° C.

0,1505 g Substanz 18,6 ccm N bei einem Barometerstand von 720° C u. einer Temperatur von 14° C.

Das Gesamtresultat der Analysen war also folgendes:

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_3ClO$			Gefunden:	
			I.	II.
C_{16}	= 192 =	63,68%	. . . . 63,52%	
H_{16}	= 16 =	5,30%	. . . . 5,45%	
H_3	= 42 =	13,93%	. . . . 13,10%	13,81%
Cl_1	= 35,5 =	11,77%	. . . . 11,85%	
O_1	= 16 =	5,31%		
	301,5			

Es verläuft die Reaktion zwischen salzsaurem Phenylhydrazin und Butylchloral also folgendermassen:

$$2\ C_6H_8N_2HCl + C_4H_5Cl_3O(H_2O) = C_{16}H_{16}N_3ClO + NH_4Cl + 3\ HCl + H_2O.$$

Acetyl-Derivat.

$(C_{16}H_{15}N_3ClO(C_2H_3O)$.

5 g des Reaktionsproduktes wurden mit der doppelten Menge entwässerten Natrumacetates zerrieben und soviel Essigsäureanhydrid zugegeben, bis die Masse eben flüssig wurde. Das Gemenge wurde in einem

Kölbchen am Rückflusskühler eine halbe Stunde lang über freiem Feuer zum Sieden erhitzt und die erhaltene Masse in Wasser gegossen. Es blieb ein brauner Rückstand, der in heissem Eisessig gelöst wurde. Aus dieser Lösung gelang es, das Acetyl-Derivat mit Wasser in hellbraunen Flocken auszufällen.

Durch Kochen mit Acetylchlorid konnte kein Acetyl-Derivat erhalten werden.

Die Reinigung des Acetyl-Derivates gelang durch zweimaliges Auflösen in heissem Eisessig und Wiederausfällen mit Wasser. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure und bei 60° stellte das Acetyl-Derivat ein hellbraunes Pulver dar, das beim Erhitzen im Röhrchen, ebenso wie der Urkörper unter Entwickelung brauner Dämpfe verkohlte.

Nach der prozentischen Zusammensetzung ist nur ein Acetyl-Rest eingetreten; denn die Analyse ergab folgendes Resultat:

Angewandt wurden 0,1038 g Substanz und ergaben 0,2393 g CO_2 und 0,0509 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3ClO(C_2H_3O)$	Gefunden:
C = 62,88%	62,87%
H = 5,24%	5,45%

Benzoyl-Derivat.

$C_{16}H_{13}N_3ClO(C_7H_5O)_3$.

5 g Substanz wurden mit der zweifachen Menge Benzoylchlorid am Rückflusskühler so lange zum Sieden erhitzt, bis kein Salzsäuregas mehr entwich. Die resultierende dunkelbraune Lösung wurde in Wasser gegossen. Es schied sich eine braune, dickflüssige Masse ab, welche nach dem Digerieren mit einer verdünnten Ammoniaklösung erstarrte. Dieselbe löste sich leicht in Eisessig und fiel aus dieser Lösung bei Zusatz von Wasser in dunkelbraunen Flocken aus. Sie wurde zuerst über Schwefelsäure, dann bei 70° getrocknet und stellte sich bei der Analyse als ein Tri-Benzoyl-Derivat heraus.

0,2306 g Subst. lieferten 0,6105 g CO_2 u. 0,104 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{13}N_3ClO(C_7H_5O)_3$	Gefunden:	
	I.	II.
C = 72,37%	72,20%	72,22%
H = 4,56%	5,00%	4,70%

Silbersalz.

$C_{16}H_{15}N_3ClOAg$.

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Substanz mit einer konzentrierten alkoholischen Silbernitratlösung schieden sich hellbraune Flocken ab, die sich beim längeren Stehenlassen des Gemisches noch vermehrten. Dieselben waren unlöslich in Alkohol, wurden

desshalb mit diesem des Oefteren ausgewaschen und stellten sich bei der Analyse als Silbersalz der angewandten Substanz heraus.

0,1088 g wurden in einem Porzellantiegel stark geglüht, bis alle organische Substanz verbrannt und das zurückgebliebene Silber in kleinen weissen Kügelchen zusammengeschmolzen war; es hinterblieben noch 0,0264 g Silber.

Berechnet für $C_{16}H_{15}AgN_3ClO$	Gefunden:
Ag = 26,47%	26,17%

Aethyl-Aether.

$C_{16}H_{15}N_3ClO(C_2H_5)$.

Ein Versuch, den Aether direkt aus dem Urkörper durch Einwirkung von Aetzkali und Alkyljodid in alkoholischer Lösung darzustellen, war unmöglich, da die Substanz, wie wir später sehen werden, beim Kochen mit Aetzalkalien zersetzt wird.

Es musste desshalb das Silbersalz hergestellt und aus diesem durch Alkyljodid der Aether bereitet werden.

5 g Silbersalz wurden mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Aethyljodid, dem etwas Aethylalkohol zugesetzt wurde, im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt. Nach kaum einstündiger Erwärmung war eine vollständige Zersetzung des Silbersalzes eingetreten, was schon daran zu erkennen war, dass das dunkel gefärbte Silbersalz völlig in hellgelbes Jodsilber

verwandelt war. Beim Eingiessen des Inhaltes der Bombe in Wasser entstand ein hellgelber Niederschlag. Derselbe wurde durch mehrmaliges Auflösen in Aethylalkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt und gab folgende Analyse:

0,2010 g Subst. gaben 0,4828 g CO_2 u. 0,1004 g H_2O.
0,2510 g „ „ 0,6018 g CO_2 u. 0,1401 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3ClO_2(C_2H_5)$	Gefunden: I.	II.
C = 65,55%	65,51%	65,50%
H = 6,07%	5,53%	6,20%

Normal-Propyl-Aether.

$C_{16}H_{15}N_3ClO(C_3H_7)$.

5 g Silbersalz wurde mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Propyljodid versetzt, dann etwas Propylalkohol hinzugefügt und das Ganze eine Stunde lang im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt. Das Silbersalz wurde hiebei vollständig zersetzt. Die im Rohre befindliche dunkelbraune Lösung wurde abfiltriert und mit wenig Wasser versetzt. Sofort schied sich ein roter Niederschlag aus, der durch öfteres Auflösen in Propylalkohol und nachheriges Ausfällen mit Wasser gereinigt wurde.

Die Analyse ergab, dass nur eine Propyl-Gruppe eingetreten war ebenso wie beim Acetyl-Aether und zwar lieferten:

0,0619 g Substanz 0,1428 g CO_2 und 0,0326 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3ClO(C_3H_7)$	Gefunden:
C = 66,47%	66,29%
H = 6,41%	6,64%

Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

$C_{16}H_{15}N_3Cl_2$.

5 g des ursprünglichen Körpers wurden mit ein wenig mehr als der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid während längerer Zeit in einem mit Steigrohr versehenen Kolben auf dem Chlorcalciumbade auf 110° erhitzt. Die so erhaltene Schmelze wurde zur Zersetzung des vorhandenen Phosphoroxychlorids mit Wasser ausgekocht, wobei sich Phosphorsäure und Salzsäure bildeten, welche sich beide im Wasser lösten. Der erhaltene braune Körper löste sich leicht in heissem Eisessig, aus dem er mit Wasser in braunen Flocken ausfiel. Derselbe wurde drei Mal in Eisessig gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt, dann über Schwefelsäure getrocknet und stellte sich durch die Analyse folgendermassen dar:

0,1910 g Subst. ergaben 0,3768 g CO_2 u. 0,0824 g H_2O.
0,2105 g „ „ 0,1872 g AgCl.

Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3Cl_2$	Gefunden:
C = 60,00%	59,81%
H = 4,69%	4,80%
Cl = 22,19%	22,00%

Einwirkung von Zinkstaub.

2 g Substanz wurden mit Zinkstaub innig verrieben und das Ganze kurze Zeit geglüht. Es entwickelten sich braune Dämpfe und es schied sich

gleichzeitig ein braungefärbtes Oel ab. Dasselbe wurde in Wasser gelöst und mit Chlorkalklösung versetzt. Sofort wurde die vorher farblose Lösung purpurviolett gefärbt. Das abgeschiedene Oel war nichts Anderes als Anilin.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge.

Mit einer konzentrierten alkoholischen Lösung von Aetzkali gekocht machte sich in der Ursubstanz zuerst Ammoniak frei, das sowohl durch den Geruch als auch durch die mit Salzsäure sich bildenden Chloramoniumdämpfe nachgewiesen wurde. Beim weiteren Kochen trat ein sehr starker Isonitrilgeruch auf.

Die Substanz wurde also durch Kalilauge in Isonitril und Ammoniak zerlegt.

Molekulargewichts-Bestimmung.

Die Molekulargewichts-Bestimmung wurde nach dem Beckmann'schen Verfahren durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Lösung dieses Körpers in Phenol ausgeführt.

Zu diesem Zwecke wurden 0,2111 g Substanz in 17,270 g Phenol gelöst und verursachten eine Gefrierpunktserniedrigung um 0,31. Dem entsprechend wurde das Molekulargewicht des Körpers

Gefunden = 295,7

Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3ClO$ = 301,5.

Schluss-Betrachtung.

Vorstehende Untersuchungen haben den Zweck erfüllt, zu beweisen:

1) dass die halogenierten Kohlenstoff-Verbindungen der aliphatischen Reihe im Allgemeinen verhältnismässig leicht mit Phenylhydrazin reagieren, schwerer hingegen die halogenierten Kohlenstoff-Verbindungen der aromatischen Reihe. (In letzterer Beziehung hat Herr Professor Dr. Brunner in Gemeinschaft mit Herrn v. Borosini letzthin u. A. nachgewiesen, dass Benzylchlorid, Benzalchlorid und Benzotrichlorid bei ihrer Einwirkung auf Phenylhydrazin neben anderen Produkten salzsaures Phenylhydrazin liefern.)

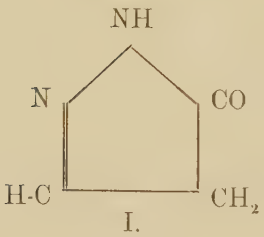
2) Dass bei der Reaktion von Chloral auf Phenylhydrazin nicht, wie bis jetzt allgemein angenommen wurde, Letzteres mit dem Sauerstoff der C = OH-Gruppe in Beziehung tritt, sondern dass hierbei der CCl_3-Rest angegriffen wird, ähnlich wie bei der im Vorhergehenden geschilderten Trichloressigsäure, sowie beim Chloroform.

3) Ergibt sich aus diesen Untersuchungen, dass, wie schon in der Einleitung zum letzten Abschnitt dieser Arbeit[1]) angedeutet wurde, die halogenierten Aldehydhydrate die beiden Hydroxyle

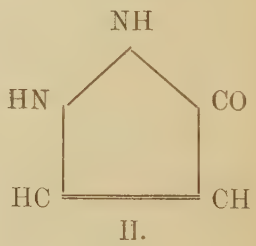
[1]) vide pag. 51.

am gleichen Kohlenstoffatom enthalten, indem hier das Phenylhydrazin regelmässig mit der Gruppe $CH\overset{OH}{\underset{OH}{}}$ in Reaktion tritt. Hiedurch wurde eine diesem Sinne gehende Ansicht V. Meyer's[1]) bestätigt.

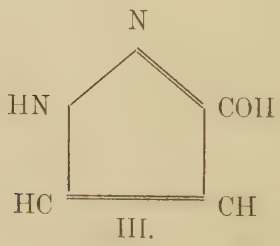
Was nun fernerhin die Einwirkung von Chloral- bezw. Bromalhydrat auf Phenylhydrazin betrifft, so ist das Verhalten der beiden erstgenannten Körper vollständig analog, indem 2 Moleküle Aldehyd auf 4 Moleküle Phenylhydrazin einwirken und einen Körper liefern, der als ein Pyrazolonderivat von dem Pyrazolonkern III aufzufassen sein dürfte. Die 3 Pyrazolonkerne sind nämlich folgende:



I.



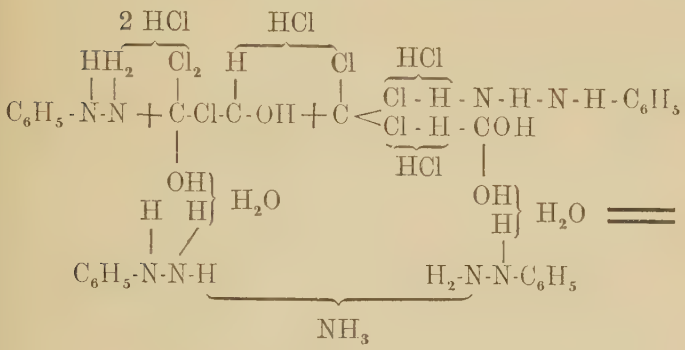
II.



III.

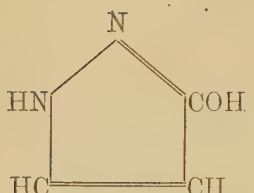
[1]) B. B. 3. 445.

Nachfolgende Gleichung dürfte sodann ein Bild der stattfindenden Reaktion geben.

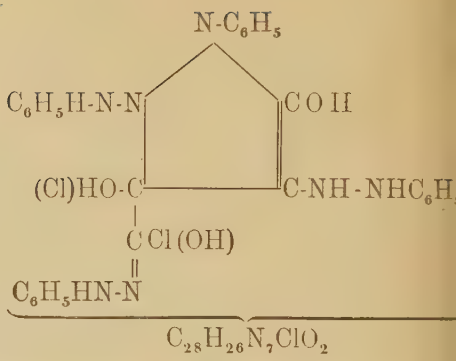


Das Bild dieser Reaktion wird nicht geändert, wenn man annimmt, dass die Salzsäure durch Phenylhydrazinwasserstoff gebildet wurde, wenn auch diese Annahme weniger Wahrscheinlichkeit besitzt.

Vergleicht man also nochmals die Pyrazolon-Formel III mit der Formel, die für das Reaktionsprodukt von Choral- bezw. Bromalhydrat gefunden wurde, so bestätigt sich völlig die im Vorhergehenden behauptete Analogie der beiden.



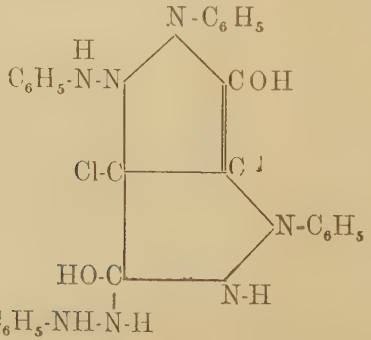
Pyrazolon.



$C_{28}H_{26}N_7ClO_2$

Sehr wahrscheinlich wird bei dieser Gruppierung die Reaktion nicht stehen bleiben, sondern eine weitere Condensation zwischen den am Methanwasserstoff 4 im Pyrazolonrest sich befindenden Phenylhydrazinrest und dem Chloralrest eintreten, wonach ein achtgliedriger Tetrazinring

entsteht, welcher zum Pyrazolonrest in derselben Beziehung steht, wie das Naphtalin zum Benzol und dürfte daher nachstehende Constitution

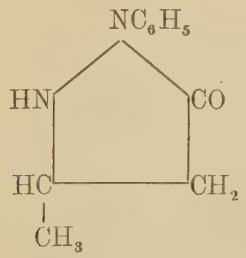


wohl am besten dem Beobachteten entsprechen.

Es ergibt diese Formel, dass entsprechend den erhaltenen Derivaten 2 Hydroxyle vorhanden sind, deren Wasserstoffe durch Silber, Alkohol- und Säure-Radikale vertretbar sind und die mit PCl_5 durch je ein Chloratom ausgetauscht wurden. Die 4 Imidgruppen erhalten ihren Existenz-Nachweis dadurch, dass dieselben bei der Einwirkung von Benzoylchlorid unter Druck durch je einen Benzoësäurerest ihre 4 Wasserstoffatome vertreten lassen, was der Thatsache entspricht, dass das Phenylhydrazin mit Benzoylchlorid leicht ein Dibenzoylphenylhydrazin $C_6H_5N(C_7H_5O)NH(C_7H_5O)$ bildet.

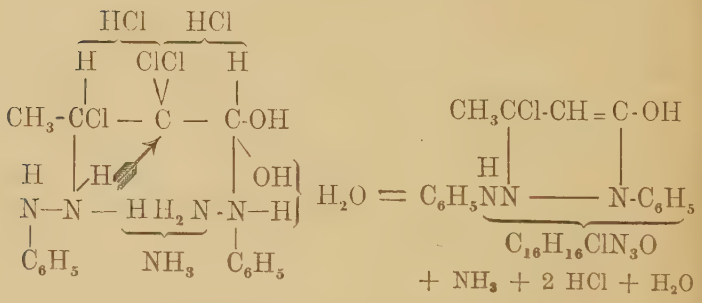
Was nun die Einwirkung von Butylchloralhydrat auf Phenylhydrazin betrifft, so vollzieht sich dieselbe in ganz ähnlicher Weise, wie vorher beschrieben wurde.

Auch hier scheint eine Analogie mit dem Pyrazolonkern III vorzuliegen. Denn wie durch Einwirkung von Crotonsäure auf Phenylhydrazin 1 - Phenyl - 3 - methyl - 5 - pyrozolidin [1]) entsteht,

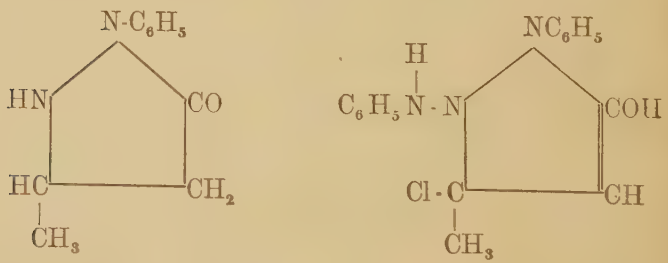


[1]) B. B. 25. R. 526.
B. B. 27. R. 687.

so treten Butychloralhydrat und Phenylhydrazin der obigen zwischen Chloral-Bromalhydrat und Phenylhydrazin entstehenden Condensation entsprechend in Reaktion und zwar:

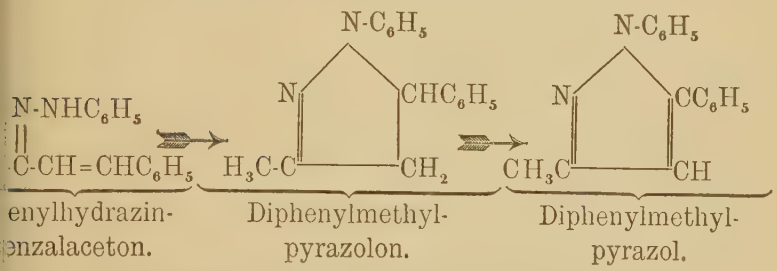


Vergleicht man hier die 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidin-Formel mit der gefundenen:



so findet man die Aehnlichkeit der beiden sofort heraus. Es ist hier ein OH vorhanden, das durch PCl_5 gegen ein Cl-Atom vertauscht wird und auch durch ein Silber sowohl, wie ein Alkohol- und Säure-Radikal ersetzt wird. Durch Benzoylchlorid dagegen wird, wie beim Einwirkungsprodukt von Chloral- und Bromalhydrat, ausserdem noch ein Wasserstoffatom der Imidgruppe durch einen Ben-

zoësäurerest ersetzt, ebenso wie der Wasserstoff der CH-Gruppe. Letztere ist dadurch entstanden zu denken, dass ein Wasserstoffatom einer Amidgruppe des Phenylhydrazins zu einem Kohlenstoffatom wanderte, ähnlich wie Knorr[1]) die Umwandlung des Phenylhydrazinbenzalacetons in Diphenylmethylpyrazol beobachtete;

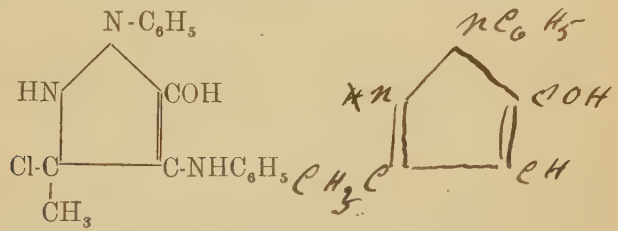


enylhydrazin-
enzalaceton.

Diphenylmethyl-
pyrazolon.

Diphenylmethyl-
pyrazol.

In dieser CH-Gruppe wird dann ähnlich wie im Acetessigäther das H-Atom durch Radikale ersetzt. Da jedoch Säurechloride eigentlich nur mit Hydroxyl-Amid- und Imidwasserstoff reagieren, so ist nachstehender mit obiger, dem aus Chloral und Bromal entstehenden Körper, analogen Formel unbedingt der Vorzug zu geben.



Das Molekül enthält demnach zwei Imid- und eine Hydroxylgruppe.

Zum Schlusse sei noch konstatiert, dass keine der erhaltenen Verbindungen mit Fe_2Cl_6 Pyrazolblau gab.

[1]) Berl. Ber. 20, 1097.

Zum Schlusse seien noch die drei Körper mit ihren Derivaten in vergleichender Reihe zusammengestellt.

	Salzsaures Phenylhydrazin und		
	Choralhydrat.	**Bromalhydrat.**	**Butylchloralhydrat.**
Urkörper	$C_{28}H_{26}N_7ClO_2$	$C_{28}H_{26}N_7BrO_2$	$C_{16}H_{16}N_3ClO$
Acetyl-Derivat . .	$C_{28}H_{24}N_7ClO_2(C_2H_3O)_2$	$C_{28}H_{24}N_7BrO_2(C_2H_3O)_2$	$C_{16}H_{15}N_3ClO(C_2H_3O)$
Benzoyl-Derivat I .	$C_{28}H_{24}N_7ClO_2(C_7H_5O)_2$		$C_{16}H_{13}N_3ClO(C_7H_5O)_3$
„ II .	$C_{28}H_{20}N_7ClO_2(C_7H_5O)_6$	$C_{28}H_{20}N_7BrO_2(C_7H_5O)_6$	
Silber-Salz . . .	$C_{28}H_{24}N_7ClO_2(Ag)_2$	$C_{28}H_{24}N_7BrO_2(Ag)_2$	$C_{16}H_{15}N_3ClO(Ag)$
Aethyl-Aether . .	$C_{28}H_{24}N_7ClO_2(C_2H_5)_2$	$C_{28}H_{24}N_7BrO_2(C_2H_5)_2$	$C_{16}H_{15}N_3ClO(C_2H_5)$
Propyl- „ . .	$C_{28}H_{24}N_7ClO_2(C_3H_7)_2$	$C_{28}H_{24}N_7BrO_2(C_3H_7)_2$	$C_{16}H_{15}N_3ClO(C_3H_7)$
Einw. v. PCl_5 . .	$C_{28}H_{24}N_7Cl_3$	$C_{28}H_{24}BrN_7(Cl)_2$	$C_{16}H_{15}N_3Cl_2$
„ v. HNO_3 . .	$C_6H_2(OH)(NO_2)_3$	$C_6H_2(OH)(NO_2)_3$	$C_6H_2(OH)(NO_2)_3$

Tabelle I.

Fortlfde. Nr.	Einwirkung		Haupt-Reaktionsprodukt	Analysen desselben.		Nebenreaktionsprodukte				
	von	auf		Berechnet	Gefunden					
1	Chloroform $CHCl_3$	Phenylhydrazin $C_6H_8N_2$	Salzsaures Phenylhydrazin $C_6H_8N_2HCl$	C = 49,82 % H = 6,23 % N = 19,37 % Cl = 24,56 %	I. II. C = 49,64 49,76 H = 6,38 6,34 N = 13,59 13,51 Cl = 24,32 24,48	Jsonitril C_6H_5NC	Benzol C_6H_6	Stickstoff N_2	Chlorammonium NH_4Cl	Salzsäure HCl
2	Tetrachlor-Kohlenstoff CCl_4	Phenylhydrazin $C_6H_8N_2$	Salzsaures Phenylhydrazin $C_6H_8N_2HCl$	C = 49,82 % H = 6,23 % N = 19,37 % Cl = 24,56 %	I. II. C = 49,74 49,63 H = 6,43 6,37 N = 19,55 19,50 Cl = 24,44 24,42	Jsonitril C_6H_5NC	Anilin $C_6H_5NH_2$	Stickstoff N_2		Salzsäure HCl
	Hexachlor-Kohlenstoff	Phenylhydrazin	Salzsaures Phenylhy-	C = 49,82 % H = 6,23 %	C = 49,67 %	Jsonitril	Anilin	Stickstoff	Chlorammonium	Salzsäure

Tabelle II.

Fortlfde. Nr.	Einwirkung		Reaktions-produkt.	Analyse desselben.	
	von	auf		Berechnet	Gefunden
13	Essigsäureanhydrid und Natriumacetat	$C_{28}H_{26}N_7ClO_2$	$C_{28}H_{24}N_7ClO_2(C_2H_3O)_2$	C = 62,83% H = 4,91%	C = 62,63% H = 4,84%
14	Benzoylchlorid	$C_{28}H_{26}N_7ClO_2$	$C_{28}H_{24}N_7ClO_2(C_7H_5O)_2$	C = 68,57% H = 4,62%	C = 68,75% H = 4,84%
15	Benzoylchlorid (unter Druck)	$C_{28}H_{26}N_7ClO_2$	$C_{28}H_{20}N_7ClO_2(C_7H_5O)_6$	C = 72,98% H = 4,34%	C = 72,83% H = 4,46%
16	Alkoholische Silbernitratlösung	$C_{28}H_{26}N_7ClO_2$	$C_{28}H_{21}N_7ClO_2Ag_2$	Ag_2 = 29,15%	Ag_2 = 28,93%
17	Jodaethyl	$C_{28}H_{26}N_7ClO_2Ag_2$	$C_{28}H_{25}N_7ClO_2(C_2H_5)_2$	C = 65,79%	C = 66,00%

19	Phosphorpentachlorid	$C_{28}H_{26}N_7ClO_2$	$C_{28}H_{24}N_7Cl_3$	C = 55,94% H = 4,25% Cl = 18,79%	C = 56,10% H = 4,40% Cl = 18,60%
20	Concentr. Salpetersäure	$C_{28}H_{26}N_7ClO_2$	$C_6H_2(NO_2)_3OH$	Schmelzpunkt 122°	
21	Essigsäureanhydrid und Natriumacetat	$C_{28}H_{26}N_7BrO_2$	$C_{28}H_{24}N_7BrO_2(C_2H_3O)_2$	C = 58,54% H = 4,57%	C = 58,50% H = 4,77%
22	Benzoylchlorid	$C_{28}H_{26}N_7BrO_2$	$C_{28}H_{20}N_7BrO_2(C_7H_5O)_6$	C = 70,23% H = 4,18%	C = 70,03% H = 4,30%
23	Alkoholische Silbernitratlösung	$C_{28}H_{26}N_7BrO_2$	$C_{28}H_{21}N_7BrO_2Ag_2$	Ag_2 = 27,48%	Ag_2 = 27,28%
24	Jodaethyl	$C_{28}H_{24}N_7BrO_2Ag_2$	$C_{28}H_{24}N_7BrO_2(C_2H_5)_2$	C = 61,15% H = 5,41%	C = 61,16% H = 5,64%

Tabelle III.

Fortlfde. Nr.	Einwirkung		Reaktions-produkt.	Analyse desselben.	
	von	auf		Berechnet	Gefunden
25	Propyljodid	$C_{28}H_{24}N_7BrO_2Ag_2$	$C_{28}H_{21}N_7BrO_2(C_3H_7)_2$	C = 62,19% H = 5,95%	C = 61,99% H = 6,00%
26	Phosphorpentachlorid	$C_{28}H_{26}N_7BrO_2$	$C_{28}H_{24}BrN_7Cl_2$	C = 55,17% H = 3,94% Cl = 11,65% Br = 13,13%	C = 55,00% H = 4,00% Cl = 11,45% Br = 13,13%
27	Concentr. Salpetersäure	$C_{28}H_{26}N_7BrO_2$	$C_6H_2(NO_2)_3OH$	Schmelzpunkt 122°	
28	Essigsäureanhydrid und Natriumacetat	$C_{16}H_{16}N_3ClO$	$C_{16}H_{15}N_3ClO(C_2H_3O)$	C = 62,88% H = 5,24%	C = 62,87% H = 5,45%
				C = 72,37%	I. C = 72,20% II. 72,22%

31	Jodaethyl	$C_{16}H_{15}N_3ClOAg$	$C_{16}H_{15}N_3ClO(C_2H_5)$	C = 65,55% H = 6,07%	C = 65,51% 65,50% H = 5,53% 6,20%
32	Jodpropyl	$C_{16}H_{15}N_3ClOAg$	$C_{16}H_{15}N_3ClO(C_3H_7)$	C = 66,47% H = 6,41%	C = 66,29% H = 6,64%
33	Phosphorpentachlorid	$C_{16}H_{16}N_3ClO$	$C_{16}H_{15}N_3Cl_2$	C = 60,00% H = 4,69% Cl = 22,19%	C = 59,81% H = 4,80% Cl = 22,00%
34	Zinkstaub	$C_{16}H_{16}N_3ClO$	$C_6H_5NH_2$	Chlorkalk-Reaktion	
35	Kalilauge	$C_{16}H_{16}N_3ClO$	NH_3 und C_6H_5NC Isonitril		
36	Kalilauge	$C_{28}H_{26}N_7ClO_2$ und $C_{28}H_{26}N_7BrO_2$	NH_3 und C_6H_5NC Isonitril		

A. Schröders Buchdruckerei, Fürth.